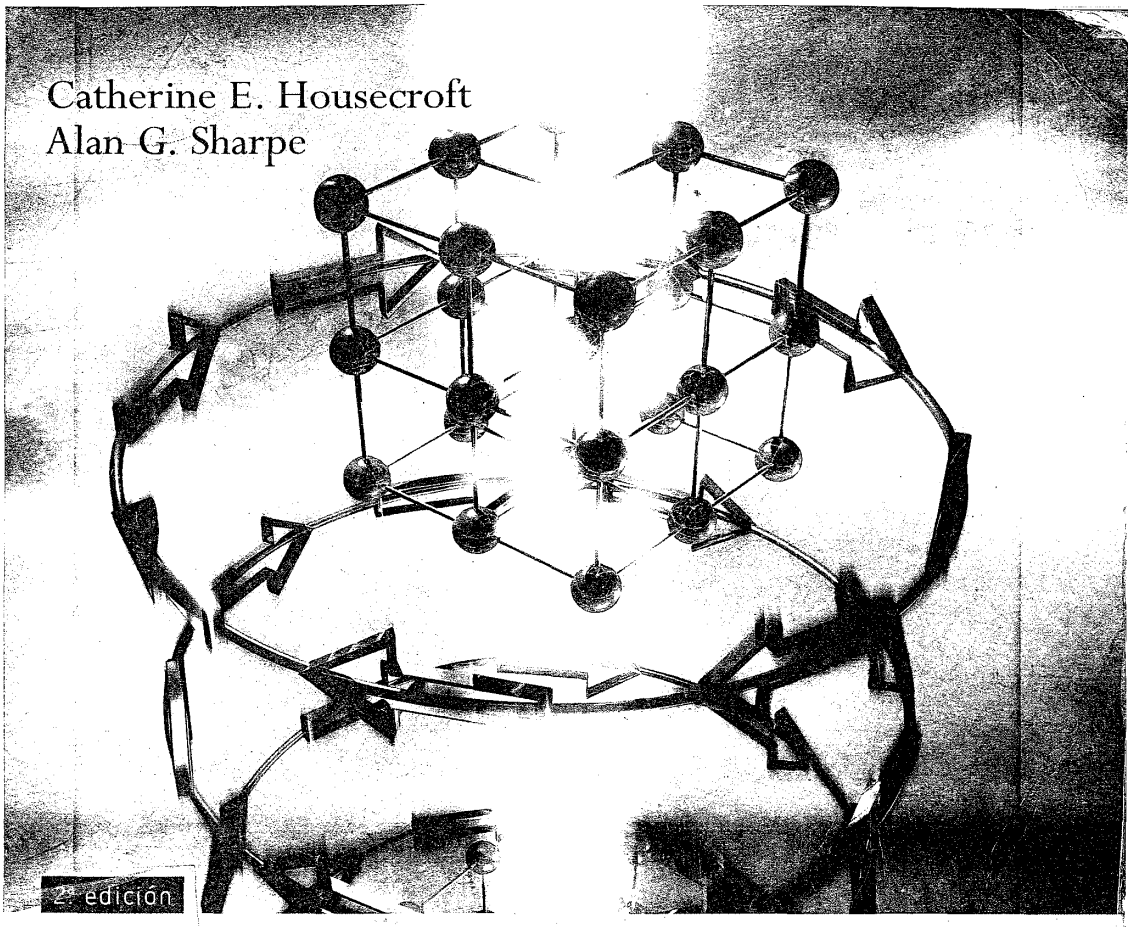
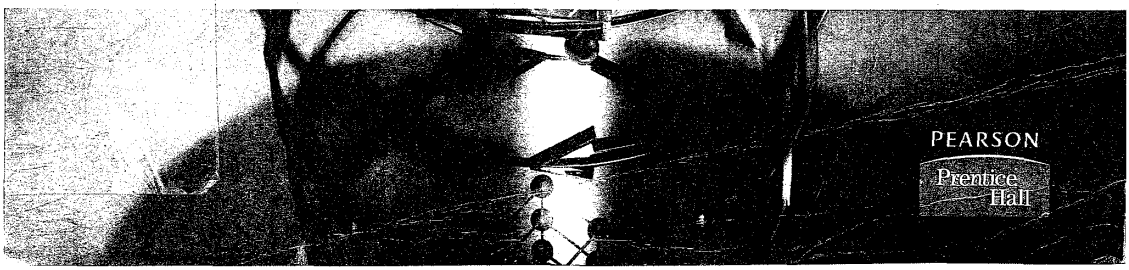
Catherine E. Housecroft
Alan G. Sharpe

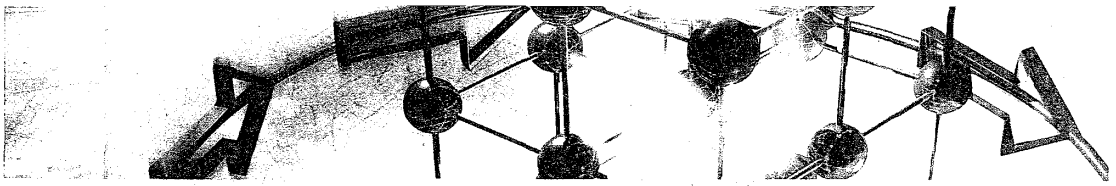


2ª edición

Química Inorgánica



PEARSON
Prentice Hall



Este libro se ha convertido en un destacado libro de texto en la materia al ofrecer un enfoque nuevo e interesante a la enseñanza de la química inorgánica moderna. Proporciona una clara introducción a principios básicos con un sólido tratamiento de la química descriptiva de los elementos. Se incluyen temas especiales seleccionados que cubren cinética y mecanismos inorgánicos, catálisis, química en estado sólido y química bioinorgánica.

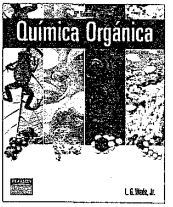
El nuevo diseño del texto a todo color y las ilustraciones en tres dimensiones hacen que la química inorgánica cobre vida. Se han utilizado ampliamente los cuadros temáticos a lo largo del libro para relacionar la química descrita en el texto con la vida diaria, la industria química, los temas medioambientales y su legislación, así como los recursos naturales.

El material didáctico del libro ha sido cuidadosamente diseñado para permitir a los estudiantes un aprendizaje eficaz. Los numerosos ejemplos resueltos explican cada cálculo o ejercicio paso a paso y van seguidos de ejercicios de autoevaluación relacionados que abordan problemas similares con respuestas para hacer que los estudiantes adquieran confianza.

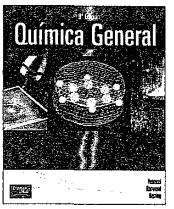
Nuevo en esta edición

- Se han introducido muchos más ejercicios de autoevaluación a lo largo del libro con el objetivo de establecer conexiones más sólidas entre la química descriptiva y los principios subyacentes.
- Se han añadido "problemas generales" adicionales a las colecciones de problemas de final de capítulo.
- Se ha actualizado la química descriptiva incluyéndose muchos resultados nuevos de la bibliografía.
- El Capítulo 4, *Enlace en moléculas poliatómicas,* ha sido elaborado de nuevo haciendo más hincapié en el uso de la teoría de grupos para la obtención de orbitales del grupo ligando e indicadores de simetría de los orbitales.
- Hay un mayor tratamiento de los fluidos supercríticos y la química "verde".
- El nuevo diseño del texto a todo color realza la presentación de las abundantes estructuras moleculares e imágenes 3D.
- Existe una página web asociada al libro www.pearsoned.co.uk/housecroft.

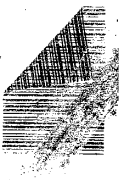
Otros libros de interés:



L. G. Wade: *Química Orgánica,* 5.ª edición, Madrid, Pearson Prentice Hall, 2004. ISBN 84-205-4102-8.



Ralph H. Petrucci, William S. Hardwood, F. Geoffrey Herring: *Química General,* 8.ª edición, Madrid, Pearson Prentice Hall, 2003. ISBN 84-205-3533-8.



PEARSON Educación

www.pearsoneducacion.com

ISBN 84-205-4847-2

ISBN 13: 978-84-205-4847-0

Química Inorgánica

FCE y N BIBLIOTECA

Química Inorgánica

Segunda Edición

CATHERINE E. HOUSECROFT
ALAN G. SHARPE

Traducción
Pilar Gil Ruiz
Profesora titular de Química Orgánica

Revisión Técnica
José Ignacio Álvarez Galindo
Pedro Javier García Casado
Rafael Sirera Bejarano
Química y Edafología, Área de Química Inorgánica
Universidad de Navarra

Revisión Técnica para Latinoamérica
M en C Efrén Urbina Valle
Profesor Investigador
Escuela Superior de Ingeniería Química Industrial y Extractiva
Instituto Politécnico Nacional, México

PEARSON
Prentice Hall

Madrid • México • Santafé de Bogotá • Buenos Aires • Caracas • Lima • Montevideo
San Juan • San José • Santiago • São Paulo • White Plains

Datos de catalogación bibliográfica

QUÍMICA INORGÁNICA
Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G.

PEARSON EDUCACIÓN, S.A., Madrid, 2006
ISBN 10: 84-205-4847-2
ISBN 13: 978-84-205-4847-0

Materia: Química Inorgánica, 546

Formato 215 × 270 mm Páginas: 960

Todos los derechos reservados.
Queda prohibida, salvo excepción prevista en la Ley, cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública y transformación de esta obra sin contar con autorización de los titulares de propiedad intelectual. La infracción de los derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual *(arts. 270 y sgts. Código Penal).*

DERECHOS RESERVADOS
© 2006 por PEARSON EDUCACIÓN, S.A.
Ribera del Loira, 28
28042 Madrid (España)

QUÍMICA INORGÁNICA
Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G.

ISBN 10: 84-205-4847-2
ISBN 13: 978-84-205-4847-0

Depósito legal: M-15.674-2006
PEARSON PRENTICE HALL es un sello editorial autorizado de PEARSON EDUCACIÓN, S.A.

Authorized translation from the English language edition, entitled INORGANIC CHEMISTRY, 2nd Edition by HOUSECROFT, C. E., SHARPE A. G., published by arrangement whith Pearson Education Limited, United Kingdom Copyright © Pearson Education Limited 2001, 2005

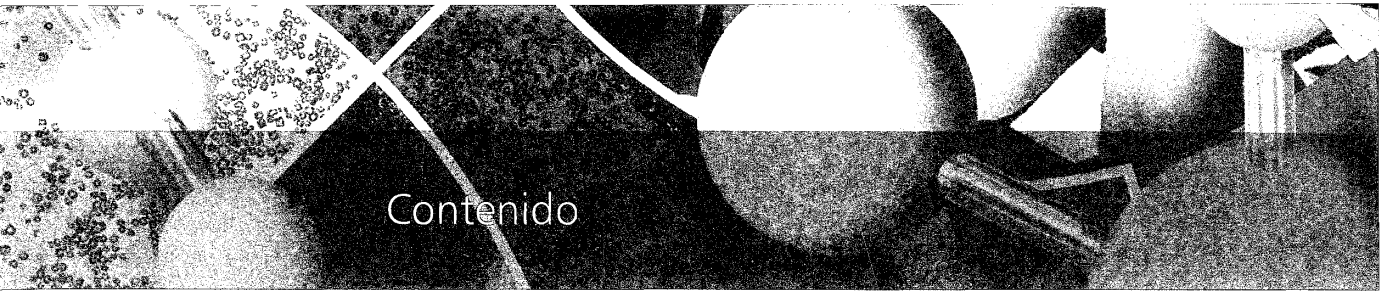
Equipo editorial:
Editor: Miguel Martín-Romo
Técnico editorial: Marta Caicoya

Equipo de producción:
Director: José Antonio Clares
Técnico: Tini Cardoso

Diseño de cubierta: Equipo de diseño de Pearson Educación, S.A.
Composición: COPIBOOK, S.L.
Impreso por: Gráficas Rógar, S. A.

IMPRESO EN ESPAÑA - PRINTED IN SPAIN

Este libro ha sido impreso con papel y tintas ecológicos



Contenido

Prólogo a la segunda edición xxxiii
Prólogo a la primera edición xxxv

1 Algunos conceptos básicos 1

1.1 Introducción 1
Química inorgánica: no es una rama aislada de la química 1
Objetivos del Capítulo 1 1

1.2 Partículas fundamentales de un átomo 1

1.3 Número atómico, número másico e isótopos 2
Núclidos, número atómico y número másico 2
Masa atómica relativa 2
Isótopos 2

1.4 Éxitos en el inicio de la teoría cuántica 3
Algunos éxitos importantes de la teoría cuántica clásica 4
Teoría de Bohr del espectro atómico del hidrógeno 5

1.5 Una introducción a la mecánica ondulatoria 6
La naturaleza ondulatoria de los electrones 6
El principio de incertidumbre 6
La ecuación de onda de Schrödinger 6

1.6 Orbitales atómicos 9
Los números cuánticos n, l y m_l 9
La parte radial de la función de onda, $R(r)$ 10
La función de distribución radial, $4\pi r^2 R(r)^2$ 11
La parte angular de la función de onda, $A(\theta, \phi)$ 12
Energía de los orbitales en una especie hidrogenoide 13
Tamaño de los orbitales 13
El número cuántico de espín y el número cuántico de espín magnético 15
El estado fundamental del átomo de hidrógeno 16

1.7 Átomos polielectrónicos 16
El átomo de helio: dos electrones 16
Configuraciones electrónicas en el estado fundamental: datos experimentales 16
Penetración y apantallamiento 17

1.8 La tabla periódica 17

1.9 El principio de *aufbau* 21

Configuraciones electrónicas en el estado fundamental 21
Electrones de valencia y electrones internos 22
Representación esquemática de las configuraciones electrónicas 22

1.10 Energía de ionización y afinidad electrónica 23

Energía de ionización 23
Afinidad electrónica 25

1.11 Modelos de enlace: introducción 26

Una perspectiva histórica 26
Estructura de Lewis 26

1.12 Moléculas diatómicas homonucleares: teoría de enlace de valencia (TEV) . 27

Usos del término homonuclear 27
Distancia de enlace covalente, radio covalente y radio de van der Waals 27
El modelo de enlace de valencia (TEV) para el enlace en H_2 27
El modelo de enlace de valencia (TEV) aplicado a F_2, O_2 y N_2 28

1.13 Moléculas diatómicas homonucleares: teoría de orbitales moleculares (TOM) 29

Una perspectiva general del modelo TOM 29
La teoría de orbitales moleculares aplicada al enlace en H_2 29
El enlace en He_2, Li_2 y Be_2 31
El enlace en F_2 y O_2 32
¿Qué ocurre si la separación $s-p$ es pequeña? 33

1.14 La regla del octeto 36

1.15 Valores de electronegatividad 36

Valores de electronegatividad de Pauling, χ^P 37
Valores de electronegatividad de Mulliken, χ^M 37
Valores de electronegatividad de Allred-Rochow, χ^{AR} 38
Electronegatividad: observaciones finales 38

1.16 Momento dipolar 39

Moléculas diatómicas polares 39
Momento dipolar molecular 40

1.17 Teoría OM: moléculas diatómicas heteronucleares 41

¿Qué interacciones entre orbitales se deben considerar? 41
Fluoruro de hidrógeno 42
Monóxido de carbono 42

1.18 Moléculas isoelectrónicas 43

1.19 Geometría molecular y el modelo RPECV 43

Teoría de la repulsión entre los pares de electrones de la capa de valencia 43
Estructuras derivadas de una bipirámide trigonal 47
Limitaciones de la teoría RPECV 48

1.20 Forma molecular: isomería geométrica 48
Especies plano-cuadradas 48
Especies octaédricas 48
Especies bipiramidal-trigonales 49
Números de coordinación elevados 49
Enlaces dobles 49

2 Propiedades nucleares 53

2.1 Introducción 53

2.2 Energía de enlace nuclear 53
Defecto de masa y energía de enlace 53
Energía media de enlace por nucleón 54

2.3 Radiactividad 55
Emisiones nucleares 55
Transformaciones nucleares 55
Cinética de la desintegración radiactiva 56
Unidades de radiactividad 57

2.4 Isótopos artificiales 57
Bombardeo de núcleos con partículas α y neutrones de elevada energía 57
Bombardeo de núcleos con neutrones «lentos» 57

2.5 Fisión nuclear 58
Fisión de uranio-235 58
Producción de energía por fisión nuclear 60
Reprocesado nuclear 61

2.6 Síntesis de elementos transuránidos 61

2.7 Separación de isótopos radiactivos 62
Separación química 62
El efecto Szilard-Chalmers 62

2.8 Fusión nuclear 62

2.9 Aplicaciones de los isótopos 63
Espectroscopia infrarroja (IR) 63
Efecto isotópico cinético 64
Datación con carbono radiactivo 64
Aplicaciones analíticas 65

2.10 Fuentes de ^{2}H y ^{13}C 65
Deuterio: separación electrolítica de isótopos 65
Carbono-13: enriquecimiento químico 65

2.11 Espectroscopia de RMN multinuclear en química inorgánica 67
¿Qué núcleos son adecuados para los estudios de espectroscopia de RMN? 68
Intervalos de desplazamiento químico 68

Acoplamiento espín-espín 69
Especies no rígidas estereoquímicamente 72
Procesos de intercambio en disolución 73

2.12 Espectroscopia Mössbauer en química inorgánica 73

La técnica de la espectroscopia Mössbauer 73
¿Qué pueden decirnos los datos sobre desplazamiento isomérico? 75

3 Una introducción a la simetría molecular 79

3.1 Introducción 79

3.2 Operaciones de simetría y elementos de simetría 79

Rotación alrededor de un eje de simetría de orden n 80
Reflexión a través de un plano de simetría (plano especular) 80
Inversión a través de un centro de simetría (centro de inversión) 82
Rotación alrededor de un eje, seguida de reflexión en un plano perpendicular a ese eje 82
Operador identidad 82

3.3 Operaciones sucesivas 84

3.4 Grupos puntuales 85

Grupo puntual C_1 85
Grupo puntual $C_{\infty v}$ 85
Grupo puntual $D_{\infty h}$ 85
Grupos puntuales T_d, O_h o I_h 86
Determinación del grupo puntual de una molécula o de un ion molecular 86

3.5 Tablas de caracteres: una introducción 89

3.6 ¿Por qué es necesario reconocer elementos de simetría? 90

3.7 Espectroscopia infrarroja 90

¿Cuántos modos de vibración hay para una determinada especie molecular? 90
Regla de selección para un modo de vibración activo en infrarrojo 91
Moléculas triatómicas lineales ($D_{\infty h}$ o $C_{\infty v}$) y angulares (C_{2v}) 92
Moléculas XY_3 con simetría D_{3h} o C_{3v} 92
Moléculas XY_4 con simetría T_d o D_{4h} 93
Observación de absorciones en espectroscopia IR: problemas prácticos 94

3.8 Moléculas quirales 95

4 Enlace en moléculas poliatómicas 100

4.1 Introducción 100

4.2 Teoría de enlace de valencia: hibridación de orbitales atómicos 100

¿Qué es la hibridación de orbitales? 100
Hibridación *sp*: un esquema para especies lineales 101
Hibridación sp^2: un esquema para especies trigonales planas 102

Hibridación sp^3: un esquema para especies tetraédricas y especies relacionadas 103
Otros esquemas de hibridación 104

4.3 Teoría de enlace de valencia: enlace múltiple en moléculas poliatómicas 105

C_2H_4 105
HCN 105
BF_3 106

4.4 Teoría de orbitales moleculares: el enfoque de orbitales del grupo ligando y su aplicación a moléculas triatómicas 107

Diagramas de orbitales moleculares: de una especie diatómica a otra poliatómica 107
Enfoque OM al enlace en la especie lineal XH_2: correspondencia de simetría mediante inspección 107
Enfoque OM al enlace en la especie lineal XH_2: utilización de la simetría molecular 109
Una molécula triatómica angular: H_2O 109

4.5 Teoría de orbitales moleculares aplicada a las moléculas poliatómicas BH_3, NH_3 y CH_4 112

BH_3 112
NH_3 113
CH_4 115
Comparación de los modelos de enlace OM y EV 116

4.6 Teoría de orbitales moleculares: el análisis del enlace pronto se vuelve complicado 117

4.7 Teoría de orbitales moleculares: aprender a utilizar la teoría objetivamente .. 119

Enlace π en CO_2 119
$[NO_3]^-$ 120
SF_6 120
Interacciones tres-centros dos-electrones 123
Un problema más avanzado: B_2H_6 124

5 Estructura y energía de los sólidos metálicos e iónicos 131

5.1 Introducción 131

5.2 Empaquetamiento de esferas 131

Empaquetamiento cúbico y hexagonal compacto 131
La celda unidad: empaquetamiento hexagonal y cúbico compacto 132
Huecos intersticiales: empaquetamiento hexagonal y cúbico compacto 133
Empaquetamiento no compacto: disposición cúbica simple y cúbica centrada en el cuerpo ... 134

5.3 El modelo de empaquetamiento de esferas aplicado a la estructura de los elementos 134

Elementos del grupo 18 en estado sólido 134
H_2 y F_2 en estado sólido 134
Elementos metálicos en estado sólido 134

5.4 Polimorfismo en metales 136

Polimorfismo: cambios de fase en estado sólido 136
Diagramas de fases 136

5.5 Radios metálicos 136

5.6 Puntos de fusión y entalpías estándar de atomización de los metales 137

5.7 Aleaciones y compuestos intermetálicos 139
Aleaciones de sustitución 139
Aleaciones intersticiales 139
Compuestos intermetálicos 140

5.8 Enlace en metales y semiconductores 141
Conductividad y resistividad eléctricas 141
Teoría de bandas de los metales y aislantes 141
El nivel de Fermi 142
Teoría de bandas de los semiconductores 143

5.9 Semiconductores 143
Semiconductores intrínsecos 143
Semiconductores extrínsecos (tipo n y tipo p) 143

5.10 Tamaño de los iones 144
Radios iónicos 144
Tendencias periódicas en radios iónicos 145

5.11 Redes iónicas 146
Estructura de la sal de roca (NaCl) 148
Estructura del cloruro de cesio (CsCl) 149
Estructura de la fluorita (CaF_2) 149
Estructura de antifluorita 149
Estructura de la blenda de zinc (ZnS): estructura tipo diamente 149
Estructura de la β-cristobalita (SiO_2) 150
Estructura de la wurtzita (ZnS) 151
Estructura del rutilo (TiO_2) 151
Estructuras de CdI_2 y $CdCl_2$: estructuras en capas 151
Estructura de la perovskita ($CaTiO_3$): un óxido doble 152

5.12 Estructuras cristalinas de los semiconductores 152

5.13 Energía reticular: estimaciones a partir de un modelo electrostático 152
Atracción culombiana en un par iónico aislado 152
Interacciones culombianas en una red iónica 153
Fuerzas de Born 153
La ecuación de Born-Landé 154
Constantes de Madelung 154
Refinamientos de la ecuación de Born-Landé 155
Perspectiva general 155

5.14 Energía reticular: el ciclo de Born-Haber 155

5.15 Energía reticular: valores «calculados» *versus* «experimentales» 156

5.16 Aplicaciones de las energías reticulares 157
Estimación de afinidades electrónicas 157

Afinidad por el fluoruro 157
Estimación de entalpías estándar de formación y desproporción 157
La ecuación de Kapustinskii 158

5.17 Defectos de las redes en estado sólido: una introducción 158

Defecto de Schottky 158
Defecto de Frenkel 158
Observación experimental de defectos de Schottky y de Frenkel 159

6 Ácidos, bases e iones en disolución acuousa 162

6.1 Introducción 162

6.2 Propiedades del agua 162

Estructura y enlace de hidrógeno 162
La autoionización del agua 163
El agua como ácido o base de Brønsted 163

6.3 Definiciones y unidades en disolución acuosa 165

Molaridad y molalidad 165
Estado estándar 165
Actividad 165

6.4 Algunos ácidos y bases de Brønsted 166

Ácidos carboxílicos: ejemplos de ácidos mono-, di- y polibásicos 166
Ácidos inorgánicos 167
Bases inorgánicas: hidróxidos 167
Bases inorgánicas: bases nitrogenadas 168

6.5 Energía de la disociación de ácidos en disolución acuosa 169

Haluros de hidrógeno 169
H_2S, H_2Se y H_2Te 170

6.6 Tendencias en una serie de oxoácidos $EO_n(OH)_m$ 170

6.7 Cationes hidratados: formación y propiedades ácidas 171

El agua como base de Lewis 171
Cationes hidratados como ácidos de Brønsted 172

6.8 Óxidos e hidróxidos anfóteros 173

Comportamiento anfótero 173
Tendencias periódicas en las propiedades anfóteras 173

6.9 Solubilidad de sales iónicas 174

Solubilidad y disoluciones saturadas 174
Sales moderadamente solubles y producto de solubilidad 174
Energía de la disolución de una sal iónica: ΔG°_{sol} 175
Energía de la disolución de una sal iónica: hidratación de iones 176
Solubilidad: algunas observaciones finales 177

6.10 Efecto del ion común 178

6.11 Complejos de coordinación: una introducción 178
Definiciones y terminología 178
Investigación de la formación de los complejos de coordinación 179

6.12 Constantes de estabilidad de los complejos de coordinación 180
Determinación de constantes de estabilidad 182
Tendencias en las constantes de estabilidad por etapas 182
Consideraciones termodinámicas en la formación de complejos: introducción 182

6.13 Factores que afectan a la estabilidad de los complejos que contienen solo ligandos monodentados 186
Tamaño y carga iónica 186
Centros metálicos y ligandos duros y blandos 187

7 Reducción y oxidación 192

7.1 Introducción 192
Oxidación y reducción 192
Estados de oxidación 192
Nomenclatura de Stock 193

7.2 Potenciales de reducción estándar, E°, y relación entre E°, ΔG° y K 193
Semicélulas y células galvánicas 193
Definición y utilización de potenciales de reducción estándar, E° 195
Dependencia de los potenciales de reducción de las condiciones de célula 197

7.3 Efecto de la formación de complejos o de la precipitación en los potenciales de reducción M^{z+}/M 199
Semicélulas en las que intervienen haluros de plata 199
Modificación de la estabilidad relativa de los diferentes estados de oxidación de un metal ... 200

7.4 Reacciones de desproporción 203
Desproporción 203
Estabilización de especies frente a la desproporción 203

7.5 Diagramas de potencial 203

7.6 Diagramas de Frost-Ebsworth 205
Diagramas de Frost-Ebsworth y su relación con los diagramas de potencial 205
Interpretación de los diagramas de Frost-Ebsworth 206

7.7 Relaciones entre potenciales de reducción estándar y algunas otras cantidades 208
Factores que influyen en la magnitud de los potenciales de reducción estándar 208
Valores de ΔG_f° para iones acuosos 209
Diagramas de Ellingham 210

8 Medios no acuosos 214

8.1 Introducción 214

8.2 Permitividad relativa 214

8.3 Energía de la transferencia de una sal iónica del agua a un disolvente orgánico 215

8.4 Comportamiento ácido-base en disolventes no acuosos 216
Fuerza de ácidos y bases 216
Efecto nivelador y diferenciador 217
«Ácidos» en disolventes ácidos 217
Ácidos y bases: definición orientada por el disolvente 217

8.5 Disolventes no acuosos autoionizados y no autoionizados 217

8.6 Amoniaco líquido 218
Propiedades físicas 218
Autoionización 218
Reacciones en NH_3 líquido 218
Disoluciones de metales del bloque *s* en NH_3 líquido 219
Reacciones redox en NH_3 líquido 221

8.7 Fluoruro de hidrógeno líquido 221
Propiedades físicas 221
Comportamiento ácido-base en HF líquido 221
Electrólisis en HF líquido 222

8.8 Ácido sulfúrico 222
Propiedades físicas 222
Comportamiento ácido-base en H_2SO_4 líquido 223

8.9 Ácido fluorosulfónico 223
Propiedades físicas 223
Superácidos 224

8.10 Trifluoruro de bromo 224
Propiedades físicas 224
Comportamiento de las sales de fluoruro y los fluoruros moleculares en BrF_3 225
Reacciones en BrF_3 225

8.11 Tetraóxido de dinitrógeno 225
Propiedades físicas 225
Reacciones en N_2O_4 226

8.12 Líquidos iónicos 227
Sistemas disolventes de sales fundidas 227
Líquidos iónicos a temperatura ambiente 227
Reacciones en medios de sal fundida/líquido iónico y aplicaciones 229

8.13 Fluidos supercríticos 230
Propiedades de los fluidos supercríticos y su utilización como disolventes 230
Fluidos supercrítios como medio para la química inorgánica 232

9 Hidrógeno 236

9.1 Hidrógeno: el átomo más sencillo 236

9.2 Los iones H^+ y H^- 236
El ion hidrógeno (protón) 236
El ion hidruro 237

9.3 Isótopos del hidrógeno 237
Protio y deuterio 237
Compuestos deuterados 237
Tritio 238

9.4 Dihidrógeno 238
Abundancia 238
Propiedades físicas 238
Síntesis y usos 238
Reactividad 242

9.5 Enlaces E–H polares y no polares 244

9.6 Enlace de hidrógeno 244
El enlace de hidrógeno 244
Tendencias en los puntos de ebullición, puntos de fusión y entalpías de vaporización para hidruros binarios del bloque *p* 246
Espectroscopia infrarroja 246
Estructuras en estado sólido 247
Enlace de hidrógeno en sistemas biológicos 250

9.7 Hidruros binarios: clasificación y propiedades generales 251
Clasificación 251
Hidruros metálicos intersticiales 251
Hidruros salinos 251
Hidruros moleculares y complejos derivados de ellos 253
Hidruros poliméricos 254
Hidruros intermedios 255

10 Grupo 1: los metales alcalinos 257

10.1 Introducción 257

10.2 Abundancia, extracción y usos 257
Abundancia 257
Extracción 257
Principales usos de los metales alcalinos y sus compuestos 259

10.3 Propiedades físicas 259
Propiedades generales 259
Espectros atómicos y ensayos a la llama 260
Isótopos radiactivos 261
Núcleos activos en RMN 261

10.4 Los metales 261
Aspecto 261
Reactividad 261

10.5 Haluros 263

10.6 Óxidos e hidróxidos 264
Óxidos, peróxidos, superóxidos, subóxidos y ozónidos 264
Hidróxidos 265

10.7 Sales de los oxoácidos: carbonatos e hidrógenocarbonatos 265

10.8 Química en disolución acuosa incluyendo complejos macrocíclicos 267
Iones hidratados 267
Iones complejos 268

10.9 Química de coordinación en medio no acuoso 271

11 Los metales del grupo 2 275

11.1 Introducción 275

11.2 Abundancia, extracción y usos 275
Abundancia 275
Extracción 276
Principales usos de los metales del grupo 2 y sus compuestos 277

11.3 Propiedades físicas 278
Propiedades generales 278
Ensayos a la llama 279
Isótopos radiactivos 279

11.4 Los metales 279
Aspecto 279
Reactividad 279

11.5 Haluros 280
Haluros de berilio 280
Haluros de Mg, Ca, Sr y Ba 282

11.6 Óxidos e hidróxidos 283
Óxidos y peróxidos 283
Hidróxidos 285

11.7 Sales de oxoácidos 286

11.8 Iones complejos en disolución acuosa 287
Especies aqua del berilio 287
Especies aqua de Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+} 288
Complejos con ligandos diferentes al agua 288

11.9 Complejos con ligandos amido o alcoxi 288

11.10 Relaciones diagonales entre Li y Mg y entre Be y Al 288
Litio y magnesio 289
Berilio y aluminio 290

12. Los elementos del grupo 13 293

12.1 Introducción 293

12.2 Abundancia, extracción y usos 293
Abundancia 293
Extracción 293
Principales usos de los elementos del grupo 13 y sus compuestos 295

12.3 Propiedades físicas 296
Configuraciones electrónicas y estados de oxidación 296
Núcleos activos en RMN 299

12.4 Los elementos 299
Aspecto 299
Estructura de los elementos 300
Reactividad 301

12.5 Hidruros simples 301
Hidruros neutros 301
Los iones $[MH_4]^-$ 305

12.6 Haluros y haluros complejos 307
Haluros de boro: BX_3 y B_2X_4 307
Haluros de Al(III), Ga(III), In(III) y Tl(III) y sus complejos 309
Estado de oxidación más bajo de los haluros de Al, Ga, In y Tl 311

12.7 Óxidos, oxoácidos, oxoaniones e hidróxidos 313
Óxidos de boro, oxoácidos y oxoaniones 313
Óxidos, oxoácidos, oxoaniones e hidróxidos de aluminio 316
Óxidos de Ga, In y Tl 317

12.8 Compuestos que contienen nitrógeno 317
Nitruros 317
Nitruros de boro ternarios 318
Especies moleculares que contienen enlaces B–N o B–P 319
Especies moleculares que contienen enlaces metal del grupo 13-nitrógeno 321

12.9 Del aluminio al talio: sales de oxoácidos, química en disolución acuosa y complejos 322
Sulfato de aluminio y alumbres 322

Iones aqua 322
Reacciones redox en disolución acuosa 322
Complejos de coordinación de los iones M^{3+} 323

12.10 Boruros metálicos 324

12.11 Clústers de borano y carbaborano deficientes en electrones: introducción .. 326
Hidruros de boro 326

13 Los elementos del grupo 14 338

13.1 Introducción 338

13.2 Abundancia, extracción y usos 338
Abundancia 338
Extracción y fabricación 339
Usos 339

13.3 Propiedades físicas 342
Energías de ionización y formación de cationes 342
Algunas consideraciones energéticas y de enlace 343
Núcleos activos en RMN 344
Espectroscopía Mössbauer 344

13.4 Alótropos del carbono 345
Grafito y diamante: estructura y propiedades 345
Grafito: compuestos de intercalación 345
Fullerenos: síntesis y estructura 348
Fullerenos: reactividad 349
Nanotubos de carbono 353

13.5 Propiedades estructrurales y químicas de silicio, germanio, estaño y plomo .. 353
Estructura 353
Propiedades químicas 353

13.6 Hidruros 354
Hidruros binarios 354
Halohidruros de silicio y germanio 356

13.7 Carburos, siliciuros, aniones de germanio, estaño y plomo 357
Carburos 357
Siliciuros 358
Aniones de germanio, estaño y plomo 358

13.8 Haluros y haluros complejos 361
Haluros de carbono 361
Haluros de silicio 363
Haluros de germanio, estaño y plomo 364

13.9 Óxidos, oxoácidos e hidróxidos 365
Óxidos y oxoácidos de carbono 365

Sílice, silicatos y aluminosilicatos 369
Óxidos, hidróxidos y oxoácidos de germanio, estaño y plomo 373

13.10 Siliconas 376

13.11 Sulfuros 377

13.12 Cianógeno, nitruro de silicio y nitruro de estaño 379

Cianógeno y sus derivados 379
Nitruro de silicio 380
Nitruro de estaño(IV) 381

13.13 Química en disolución acuosa y sales de oxoácidos de germanio, estaño y plomo 381

14 Los elementos del grupo 15 385

14.1 Introducción 385

14.2 Abundancia, extracción y usos 386

Abundancia 386
Extracción 387
Usos 387

14.3 Propiedades físicas 389

Consideraciones de enlace 390
Núcleos activos en RMN 391
Isótopos radiactivos 391

14.4 Los elementos 392

Nitrógeno 392
Fósforo 392
Arsénico, antimonio y bismuto 393

14.5 Hidruros 394

Trihidruros, EH_3 (E = N, P, As, Sb y Bi) 394
Hidruros E_2H_4 (E = N, P, As) 397
Cloramina e hidroxilamina 398
Azida de hidrógeno y sales de azida 399

14.6 Nitruros, fosfuros, arseniuros, antimoniuros y bismuturos 401

Nitruros 401
Fosfuros 402
Arseniuros, antimoniuros y bismuturos 402

14.7 Haluros, oxohaluros y haluros complejos 403

Haluros de nitrógeno 403
Oxofluoruros y oxocloruros de nitrógeno 405
Haluros de fósforo 406
Tricloruro de fosforilo, $POCl_3$ 408
Haluros de arsénico y antimonio 409
Haluros de bismuto 411

14.8 Óxidos de nitrógeno 412
Monóxido de dinitrógeno, N_2O 412
Monóxido de nitrógeno, NO 412
Trióxido de dinitrógeno, N_2O_3 413
Tetraóxido de dinitrógeno, N_2O_4 y dióxido de nitrógeno, NO_2 414
Pentaóxido de dinitrógeno, N_2O_5 415

14.9 Oxoácidos de nitrógeno 415
Ácido hiponitroso, $H_2N_2O_2$ 415
Ácido nitroso, HNO_2 415
Ácido nítrico, HNO_3 y sus derivados 416

14.10 Óxidos de fósforo, arsénico, antimonio y bismuto 417
Óxidos de fósforo 418
Óxidos de arsénico, antimonio y bismuto 419

14.11 Oxoácidos de fósforo 419
Ácido fosfínico, H_3PO_2 419
Ácido fosfónico, H_3PO_3 420
Ácido hipofosfórico, $H_4P_2O_6$ 420
Ácido fosfórico, H_3PO_4 y sus derivados 421

14.12 Oxoácidos de arsénico, antimonio y bismuto 422

14.13 Fosfacenos 424

14.14 Sulfuros y seleniuros 426
Sulfuros y seleniuros de fósforo 426
Sulfuros de arsénico, antimonio y bismuto 428

14.15 Química en disolución acuosa 428

15 Los elementos del grupo 16 432

15.1 Introducción 432

15.2 Abundancia, extracción y usos 432
Abundancia 432
Extracción 433
Usos 433

15.3 Propiedades físicas y consideraciones de enlace 434
Núcleos activos en RMN e isótopos como trazadores 437

15.4 Los elementos 437
Dioxígeno 437
Ozono 438
Azufre: alótropos 439
Azufre: reactividad 440
Selenio y teluro 441

15.5 Hidruros 442
Agua, H_2O 442
Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 442
Hidruros H_2E (E = S, Se, Tc) 445
Polisulfanos 445

15.6 Sulfuros, polisulfuros, poliseleniuros y politelururos metálicos 446
Sulfuros 446
Polisulfuros 446
Poliseleniuros y politelururos 447

15.7 Haluros, oxohaluros y haluros complejos 448
Fluoruros de oxígeno 448
Fluoruros y oxofluoruros de azufre 448
Cloruros y oxocloruros de azufre 450
Haluros de selenio y teluro 451

15.8 Óxidos 453
Óxidos de azufre 453
Óxidos de selenio y teluro 456

15.9 Oxoácidos y sus sales 457
Ácido ditionoso, $H_2S_2O_4$ 457
Ácidos sulfuroso y disulfuroso, H_2SO_3 y $H_2S_2O_5$ 457
Ácido ditiónico, $H_2S_2O_6$ 458
Ácido sulfúrico, H_2SO_4 459
Ácidos fluoro- y clorosulfónico, HSO_3F y HSO_3Cl 461
Polioxoácidos con unidades S–O–S 461
Ácidos peroxosulfúricos, $H_2S_2O_8$ y H_2SO_5 461
Ácido tiosulfúrico, $H_2S_2O_3$ y politionatos 461
Oxoácidos de selenio y teluro 462

15.10 Compuestos de azufre y selenio con nitrógeno 462
Compuestos de azufre-nitrógeno 462
Tetranitruro de tetraselenio 464

15.11 Química en disolución acuosa de azufre, selenio y teluro 464

16 Los elementos del grupo 17 468

16.1 Introducción 468
Flúor, cloro, bromo y yodo 468
Astato 469

16.2 Abundancia, extracción y usos 469
Abundancia 469
Extracción 470
Usos 471

16.3 Propiedades físicas y consideraciones de enlace 471
Núcleos activos en RMN e isótopos como trazadores 473

16.4 Los elementos 474
Diflúor 474
Dicloro, dibromo y diyodo 475
Complejos de transferencia de carga 475
Clatratos 477

16.5 Haluros de hidrógeno 477

16.6 Haluros metálicos: estructura y energía 478

16.7 Compuestos interhalogenados e iones polihalógeno 479
Compuestos interhalogenados 479
Enlace en iones $[XY_2]^-$ 482
Cationes polihalógeno 482
Aniones polihaluro 483

16.8 Óxidos y oxofluoruros de cloro, bromo y yodo 483
Óxidos 483
Oxofluoruros 484

16.9 Oxoácidos y sus sales 485
Ácido hipofluoroso, HOF 485
Oxoácidos de cloro, bromo y yodo 485

16.10 Química en disolución acuosa 488

17 Los elementos del grupo 18 492

17.1 Introducción 492

17.2 Abundancia, extracción y usos 493
Abundancia 493
Extracción 493
Usos 493

17.3 Propiedades físicas 494
Núcleos activos en RMN 495

17.4 Compuestos de xenón 496
Fluoruros 496
Cloruros 498
Óxidos 499
Oxofluoruros 499
Otros compuestos de xenón 499

17.5 Compuestos de criptón y radón 501

18 Compuestos organometálicos de los elementos de los bloques *s* y *p* 503

18.1 Introducción 503

18.2 Grupo 1: organometálicos de los metales alcalinos 504

18.3 Organometálicos del grupo 2 507
Berilio 507
Magnesio 509
Calcio, estroncio y bario 510

18.4 Grupo 13 511
Boro 511
Aluminio 511
Galio, indio y talio 514

18.5 Grupo 14 518
Silicio 518
Germanio 520
Estaño 521
Plomo 524
Anillos C_5 paralelos e inclinados en metalocenos del grupo 14 526

18.6 Grupo 15 527
Aspectos del enlace y formación del enlace E=E 527
Arsénico, antimonio y bismuto 527

18.7 Grupo 16 530
Selenio y teluro 530

19 Química del bloque *d*: consideraciones generales 535

19.1 Perspectiva general de los temas 535

19.2 Configuraciones electrónicas en el estado fundamental 535
Metales del bloque *d* frente a elementos de transición 535
Configuraciones electrónicas 536

19.3 Propiedades físicas 536

19.4 La reactividad de los metales 538

19.5 Propiedades características: perspectiva general 538
Color 538
Paramagnetismo 539
Formación de complejos 539
Estados de oxidación variables 539

19.6 Principio de electroneutralidad 539

19.7 Números de coordinación 541
Modelo de Kepert 541
Número de coordinación 2 543
Número de coordinación 3 543
Número de coordinación 4 543
Número de coordinación 5 544
Número de coordinación 6 544
Número de coordinación 7 545
Número de coordinación 8 546
Número de coordinación 9 547
Números de coordinación de 10 y mayores 547

19.8 Isomería en complejos metálicos del bloque *d* 547
Isomería estructural: isómeros de ionización 548
Isomería estructural: isómeros de hidratación 548
Isomería estructural: isomería de coordinación 549
Isomería estructural: isomería de enlace 549
Isomería estructural: isomería de polimerización 549
Estereoisomería: isómeros geométricos 549
Estereoisomería: isómeros ópticos 549

20 Química del bloque *d*: complejos de coordinación 555

20.1 Introducción 555
Estados de alto y bajo espín 555

20.2 Enlace en complejos de metales del bloque *d*: teoría de enlace de valencia .. 555
Esquemas de hibridación 555
Aplicación de la teoría (TEV) 556

20.3 Teoría del campo cristalino 557
Campo cristalino octaédrico 558
Energía de estabilización del campo cristalino: complejos octaédricos de alto y bajo espín ... 560
Distorsiones de Jahn-Teller 561
Campo cristalino tetraédrico 562
Campo cristalino plano-cuadrado 562
Otros campos cristalinos 564
Teoría del campo cristalino: usos y limitaciones 564

20.4 Teoría de orbitales moleculares (TOM): complejos octaédricos 564
Complejos *sin* enlace π metal-ligando 564
Complejos *con* enlace π metal-ligando 566

20.5 Teoría del campo de ligandos 570

20.6 Espectros electrónicos 570
Características espectrales 570
Reglas de selección 571
Espectros electrónicos de complejos octaédricos y tetraédricos 574
Microestados 576
Diagramas de Tanabe-Sugano 577

20.7 Pruebas de enlace covalente metal-ligando 578
Efecto nefelauxético 578
Espectroscopia ESR 579

20.8 Propiedades magnéticas 579
Susceptibilidad magnética y fórmula de solo contribución de espín 579
Contribuciones de espín y orbital al momento magnético 581
Efecto de la temperatura en μ_{ef} 583
Transición de espín 584
Ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo 584

20.9 Aspectos termodinámicos: energía de estabilización del campo de ligandos (EECL) 585
Tendencias en EECL 585
Energía reticular y energía de hidratación de iones M^{n+} 586
Coordinación octaédrica frente a tetraédrica: espinelas 587

20.10 Aspectos termodinámicos: la serie de Irving-Willians 587

20.11 Aspectos termodinámicos: estados de oxidación en disolución acuosa ... 588

21 Química de los metales del bloque *d*: metales de la primera fila 593

21.1 Introducción 593

21.2 Abundancia, extracción y usos 593

21.3 Propiedades físicas: perspectiva general 597

21.4 Grupo 3: escandio 597
El metal 597
Escandio(III) 598

21.5 Grupo 4: titanio 598
El metal 598
Titanio(IV) 598
Titanio(III) 601
Estados de oxidación bajos 601

21.6 Grupo 5: vanadio 602
El metal 602
Vanadio(V) 602
Vanadio(IV) 604
Vanadio(III) 605
Vanadio(II) 605

21.7 Grupo 6: cromo 606
El metal 606
Cromo(VI) 606
Cromo(V) y cromo(IV) 607

Cromo(III) 608
Cromo(II) 609
Enlaces múltiples cromo-cromo 610

21.8 Grupo 7: manganeso 611

El metal 611
Manganeso(VII) 612
Manganeso(VI) 613
Manganeso(V) 613
Manganeso(IV) 613
Manganeso(III) 614
Manganeso(II) 616

21.9 Grupo 8: hierro 617

El metal 617
Hierro(VI), hierro(V) y hierro(IV) 617
Hierro(III) 618
Hierro(II) 622

21.10 Grupo 9: cobalto 624

El metal 624
Cobalto(IV) 624
Cobalto(III) 624
Cobalto(II) 627

21.11 Grupo 10: níquel 630

El metal 630
Níquel(IV) y níquel(III) 630
Níquel(II) 631
Nquel(I) 634

21.12 Grupo 11: cobre 634

El metal 634
Cobre(IV) y (III) 634
Cobre(II) 635
Cobre(I) 637

21.13 Grupo 12: zinc 639

El metal 639
Zinc(II) 640

22 Química de los metales del bloque *d*: metales de la segunda y tercera fila 645

22.1 Introducción 645

22.2 Abundancia, extracción y usos 645

22.3 Propiedades físicas 649

Efectos de la contracción lantánida 649
Números de coordinación 649
Núcleos activos en RMN 649

22.4 Grupo 3: itrio 651
El metal 651
Itrio(III) 651

22.5 Grupo 4: circonio y hafnio 652
Los metales 652
Circonio(IV) y hafnio(IV) 652
Estados de oxidación inferiores de circonio y hafnio 652
Clústers de circonio 653

22.6 Grupo 5: niobio y tántalo 654
Los metales 654
Niobio(V) y tántalo(V) 654
Niobio(IV) y tántalo(IV) 656
Haluros con estados de oxidación inferiores 656

22.7 Grupo 6: molibdeno y wolframio 658
Los metales 658
Molibdeno(VI) y wolframio(VI) 659
Molibdeno(V) y wolframio(V) 662
Molibdeno(IV) y wolframio(IV) 663
Molibdeno(III) y wolframio(III) 663
Molibdeno(II) y wolframio(II) 665

22.8 Grupo 7: tecnecio y renio 666
Los metales 666
Estados de oxidación elevados de tecnecio y renio: M(VII), M(VI) y M(V) 667
Tecnecio(IV) y renio(IV) 669
Tecnecio(III) y renio(III) 669

22.9 Grupo 8: rutenio y osmio 671
Los metales 671
Estados de oxidación elevados de rutenio y osmio: M(VIII), M(VII) y M(VI) 671
Rutenio(V), (IV) y osmio(V), (IV) 673
Rutenio(III) y osmio(III) 675
Rutenio(II) y osmio(II) 676
Complejos de rutenio de valencia mixta 678

22.10 Grupo 9: rodio e iridio 679
Los metales 679
Estados de oxidación elevados de rodio e iridio: M(VI) y M(V) 679
Rodio(IV) e iridio(IV) 680
Rodio(III) e iridio(III) 680
Rodio(II) e iridio(II) 682
Rodio(I) e iridio(I) 683

22.11 Grupo 10: paladio y platino 684
Los metales 684
Los estados de oxidación más elevados: M(IV) y M(V) 684
Paladio(IV) y platino(IV) 684
Paladio(III), platino(III) y complejos de valencia mixta 685
Paladio(II) y platino(II) 686

22.12 Grupo 11: plata y oro 689
Los metales 689
Oro(V) y plata(V) 690
Oro(III) y plata(III) 690
Oro(II) y plata(II) 691
Oro(I) y plata(I) 692
Oro(−I) y plata(−I) 694

22.13 Grupo 12: cadmio y mercurio 694
Los metales 694
Cadmio(II) 695
Mercurio(II) 695
Mercurio(I) 696

23 Compuestos organometálicos de los elementos del bloque *d* 700

23.1 Introducción 700
Hapticidad de un ligando 700

23.2 Tipos comunes de ligandos: enlace y espectroscopía 700
Ligandos alquilo, arilo y relacionados, con enlace σ 700
Ligandos carbonilo 701
Ligandos hidruro 702
Fosfina y ligandos relacionados 703
Ligandos orgánicos con enlace π 704
Dinitrógeno 706
Dihidrógeno 707

23.3 Regla de los 18 electrones 707

23.4 Carbonilos metálicos: síntesis, propiedades físicas y estructura 709
Síntesis y propiedades físicas 710
Estructuras 711

23.5 Principio isolobal y aplicación de las reglas de Wade 714

23.6 Recuento total de electrones de valencia en clústers organometálicos del bloque *d* 716
Estructuras de jaula única 717
Jaulas condensadas 718
Limitaciones de los esquemas de recuento total de electrones de valencia 719

23.7 Tipos de reacciones organometálicas 719
Sustitución de ligandos CO 719
Adición oxidativa 719
Migraciones de alquilo e hidrógeno 720
Eliminación de hidrógeno β 721
Abstracción de hidrógeno α 721
Resumen 722

23.8 Carbonilos metálicos: reacciones seleccionadas 722

23.9 Hidruros y haluros de carbonilos metálicos 723

23.10 Complejos de alquilo, arilo, alqueno y alquino 724
Ligandos alquilo y arilo con enlace σ 724
Ligandos alqueno 725
Ligandos alquino 726

23.11 Complejos de alilo y 1,3-butadieno 727
Ligandos alilo y relacionados 727
Ligandos 1,3-butadieno y relacionados 728

23.12 Complejos de carbeno y carbino 729

23.13 Complejos que contienen ligandos η^5-ciclopentadienilo 730
Ferroceno y otros metalocenos 731
$(\eta^5\text{-Cp})_2Fe_2(CO)_4$ y derivados 732

23.14 Complejos que contienen ligandos η^6 y η^7 734
Ligandos η^6-areno 734
Cicloheptatrieno y ligandos derivados 735

23.15 Complejos que contienen el ligando η^4-ciclobutadieno 737

24 Los metales del bloque *f*: lantánidos y actínidos 741

24.1 Introducción 741

24.2 Orbitales *f* y estados de oxidación 742

24.3 Tamaño de átomos e iones 743
Contracción de los lantánidos 743
Números de coordinación 743

24.4 Propiedades espectroscópicas y magnéticas 744
Espectros electrónicos y momentos magnéticos: lantánidos 744
Luminiscencia de los complejos lantánidos 746
Espectros electrónicos y momentos magnéticos: actínidos 746

24.5 Fuentes de lantánidos y actínidos 747
Abundancia y separación de los lantánidos 747
Los actínidos 748

24.6 Metales lantánidos 748

24.7 Compuestos inorgánicos y complejos de coordinación de los lantánidos . 749
Haluros 749
Hidróxidos y óxidos 750
Complejos de Ln(III) 750

24.8 Complejos organometálicos de los lantánidos 751
Complejos con enlace σ 751
Complejos ciclopentadienilo 753
Derivados bis(areno) 755
Complejos que contienen el ligando η^8-ciclooctatetraenilo 755

24.9 Metales actínidos 755

24.10 Compuestos inorgánicos y complejo de coordinación de torio, uranio y plutonio 756
Torio 756
Uranio 757
Plutonio 758

24.11 Complejos organometálicos de torio y uranio 759
Complejos con enlace σ 759
Derivados de ciclopentadienilo 760
Complejos que contienen el ligando η^8-ciclooctatetraenilo 761

25 Complejos de los metales del bloque *d*: mecanismos de reacción 764

25.1 Introducción 764

25.2 Sustitución de ligandos: algunas cuestiones generales 764
Complejos cinéticamente inertes y lábiles 764
Las ecuaciones estequiométricas no dicen nada sobre el mecanismo 764
Tipos de mecanismos de sustitución 765
Parámetros de activación 765

25.3 Sustitución en complejos plano-cuadrados 766
Ecuaciones de velocidad, mecanismos y efecto *trans* 766
Nucleofilia de los ligandos 769

25.4 Sustitución y racemización en complejos octaédricos 769
Intercambio de agua 770
Mecanismo de Eigen-Wilkins 772
Estereoquímica de la sustitución 774
Hidrólisis catalizada por base 774
Isomerización y racemización de complejos octaédricos 776

25.5 Procesos de transferencia de electrones 777
Mecanismo de esfera interna 777
Mecanismo de esfera externa 779

26 Catálisis homogénea y heterogénea 786

26.1 Introducción y definiciones 786

26.2 Catálisis: conceptos preliminares 786
Perfiles de energía para una reacción: catalizada frente a no catalizada 786

Ciclos catalíticos 787
Elección del catalizador 788

26.3 Catálisis homogénea: metátesis de alquenos (olefinas) 789

26.4 Catálisis homogénea: aplicaciones industriales 791

Hidrogenación de alquenos 791
Síntesis Monsanto del ácido acético 793
Proceso Tennessee-Eastman del anhídrido acético 794
Hidroformilación (proceso Oxo) 795
Oligomerización de alquenos 797

26.5 Desarrollo de catalizadores homogéneos 797

Catalizadores con soporte polimérico 797
Catálisis bifásica 798
Clústers organometálicos del bloque *d* como catalizadores homogéneos 799

26.6 Catálisis heterogénea: superficies e interacciones con adsorbatos 799

26.7 Catálisis heterogénea: aplicaciones comerciales 802

Polimerización de alquenos: catálisis de Ziegler-Natta 802
Crecimiento de la cadena carbonada de Fisher-Tropsch 803
Proceso Haber 804
Producción de SO_3 en el proceso de contacto 805
Convertidores catalíticos 805
Zeolitas como catalizadores para transformaciones orgánicas: usos de ZSM-5 806

26.8 Catálisis heterogénea: modelos de clúster organometálico 807

27 Algunos aspectos de la química en estado sólido 813

27.1 Introducción 813

27.2 Defectos de las redes en estado sólido 813

Tipos de defectos: compuestos, estequiométricos y no estequiométricos 813
Centros de color (centros F) 814
Efectos termodinámicos de los defectos cristalinos 814

27.3 Conductividad eléctrica en sólidos iónicos 815

Conductores de iones sodio y litio 815
Óxidos de metal(II) del bloque *d* 816

27.4 Superconductividad 817

Superconductores: primeros ejemplos y teoría básica 817
Superconductores de alta temperatura 817
Propiedades superconductoras del MgB_2 819
Aplicaciones de los superconductores 819

27.5 Materiales cerámicos: pigmentos de color 819
Pigmentos blancos (opacadores) 820
Adición de color 820

27.6 Deposición química en fase vapor (CVD) 820
Silicio de elevada pureza para semiconductores 821
Nitruro de boro α 821
Nitruro y carburo de silicio 821
Semiconductores III-V 822
Deposición de metal 823
Recubrimientos cerámicos 824
Perovsquitas y superconductores de cuprato 824

27.7 Fibras inorgánicas 826
Fibras de boro 826
Fibras de carbono 826
Fibras de carburo de silicio 827
Fibras de alúmina 827

28 Los metales traza de la vida 830

28.1 Introducción 830
Aminoácidos, péptidos y proteínas: algo de terminología 830

28.2 Almacenamiento y transporte de metales: Fe, Cu, Zn y V 832
Almacenamiento y transporte de hierro 832
Metalotioneínas: transporte de algunos metales tóxicos 835

28.3 Acerca del O_2 837
Hemoglobina y mioglobina 837
Hemocianina 839
Hemeritrina 841
Citocromos P-450 843

28.4 Procesos redox biológicos 843
Proteínas azules de cobre 844
La cadena de transferencia de electrones mitocondrial 845
Proteínas de hierro-azufre 847
Citocromos 851

28.5 El ion Zn^{2+}: ácido de Lewis de la Naturaleza 854
Anhidrasa carbónica II 854
Carboxipeptidasa A 855
Carboxipeptidasa G2 858
Sustitución de ion zinc por ion cobalto 859

Apéndices 863

1 Letras griegas con la pronunciación 864

2 Abreviaturas y símbolos para cantidades y unidades 865

3 Tablas de caracteres seleccionadas 869

4 Espectro electromagnético 873

5 Isótopos radiactivos naturales y abundancia 875

6 Radio de van der Waals, metálico, covalente e iónico para los elementos del bloque *s*, *p* y primera fila del bloque *d* 877

7 Valores de electronegatividad de Pauling (χ^P) para elementos seleccionados de la tabla periódica 879

8 Configuración electrónica en el estado fundamental de los elementos y energía de ionización para las cinco primeras ionizaciones 880

9 Afinidad electrónica 883

10 Entalpía de atomización estándar (ΔH_a°) de los elementos a 298 K 884

11 Potenciales de reducción estándar seleccionados (298 K) 885

Respuestas a problemas no descriptivos 888

Índice 905

Prólogo a la segunda edición

La segunda edición de *Química Inorgánica* es una evolución natural de la primera edición publicada en 2001. En este último texto, nos planteamos que nuestro objetivo era proporcionar un único volumen que diera una introducción crítica a la química inorgánica moderna. Nuestro enfoque a la química inorgánica sigue siendo el mismo: proporcionamos la base de los principios inorgánicos físicos y de la teoría seguido por la química descriptiva de los elementos y varios «temas especiales» que pueden utilizarse, si se desea, para la enseñanza por módulos. Se ha utilizado mucho el material en cuadros para relacionar la química descrita en el texto con la vida diaria, la industria química, los temas medioambientales y su legislación, así como los recursos naturales.

Al ir de la primera a la segunda edición, el cambio más evidente ha sido el paso del blanco y negro al color. Esto nos ha permitido realzar la presentación de muchas de las estructuras moleculares e imágenes 3D. En cuanto al contenido, la química descriptiva se ha actualizado, incluyéndose muchos resultados nuevos de la bibliografía. Algunos avances interesantes han tenido lugar en los últimos dos o tres años, abarcando la química de las moléculas pequeñas (por ejemplo, la química de $[N_5]^+$), la química en estado sólido (por ejemplo, los primeros ejemplos de espinelas nitruro) y los sistemas bioinorgánicos (un descubrimiento que marca un hito es el de un átomo central con coordinación 6, probablemente nitrógeno, en el centro del cofactor FeMo en la nitrogenasa). Otros cambios del libro tienen su origen en la respuesta de personas que han utilizado el texto. Los Capítulos 3 y 4 se han modificado; en especial, se ha examinado más a fondo el papel de la teoría de grupos en la determinación de los orbitales del grupo ligando y los indicadores de simetría de los orbitales. Sin embargo, no creemos que un libro cuya principal finalidad es llevar la *química* a los estudiantes, deba convertirse en un texto teórico. Por esta razón nos hemos abstenido de hacer un tratamiento en profundidad de la teoría de grupos. A lo largo del libro, hemos utilizado los conocidos «ejemplos resueltos» y «ejercicios de autoevaluación» como un medio para facilitar a los estudiantes la comprensión de principios y conceptos. Se han introducido muchos más ejercicios de autoevaluación a lo largo del libro con el objetivo de establecer conexiones más sólidas entre la química descriptiva y los principios subyacentes. Se han añadido «problemas generales» adicionales a las colecciones de problemas de final de capítulo.

Las estructuras moleculares 3D que aparecen en el libro se han dibujado utilizando coordenadas atómicas obtenidas de la base de datos cristalográficos de Cambridge y aplicadas por el ETH de Zürich, o del banco de datos de proteínas (http://www/rcsb.org/pdb).

Estamos muy agradecidos a muchos profesores que nos han hecho llegar sus comentarios y críticas a la primera edición de *Química Inorgánica*. Algunos de ellos permanecen anónimos para nosotros y solo podemos darles las gracias como «el equipo de revisores establecido por Pearson Education». Además de los colegas a los que mostramos nuestro agradecimiento en el prólogo a la primera edición, estamos agradecidos a los profesores Duncan Bruce, Edwin Constable, Ronal Gillespie, Robert Hancock, Laura Hughes, Todd Marder, Christian Reber, David Tudela y Karl Wieghardt, así como a los Drs. Andrew Hughes y Mark Thorton-Pett que nos proporcionaron una variedad de comentarios estimulantes. Por supuesto, nos sentimos en deuda con el equipo de Pearson Education que ha apoyado el proyecto y ha transformado el manuscrito y los gráficos originales en su forma final. Un agradecimiento especial a Bridget Allen, Kevin Ancient, Melanie Beard, Pauline Gillet, Simon Lake, Mary Lince, Paul Nash, Abigail Woodman y Ros Woodward.

Haber tenido otro químico inorgánico a mano en casa durante la preparación del libro ha resultado más que beneficioso: uno de nosotros le debe mucho a su marido, Edwin Constable, por sus comentarios críticos. Su insistencia en que un PC debería sustituir a la duradera serie de Macs ha demostrado ser una venta-

ja para la producción de las ilustraciones. Por último, dos queridos compañeros felinos han tenido una vez más un papel activo (no siempre útil) en la preparación de este libro: Philby e Isis tienen una habilidad especial para asegurarse de que son el centro de atención, sin importar los plazos de entrega que hay que cumplir.

Catherine E. Housecroft (Basel)
Alan G. Sharpe (Cambridge)
Marzo, 2004

Prólogo a la primera edición

Química Inorgánica se ha desarrollado a partir de las tres ediciones de *Química Inorgánica* de Alan Sharpe y se forja sobre el éxito de este texto. El objetivo de los dos libros es el mismo: proporcionar un único volumen que de una introducción crítica a la química inorgánica moderna. Sin embargo, al realizar la transición, el libro ha experimentado una revisión completa, no solamente en la nueva versión del texto, sino también en el formato general, características pedagógicas e ilustraciones. Estos cambios le dan a *Química Inorgánica* un estilo más moderno a la vez que se conserva el enfoque característico original a las discusiones, en especial de los principios generales de la química inorgánica. *Química Inorgánica* proporciona a los estudiantes numerosos ejemplos de cálculos totalmente resueltos, gran número de problemas de final de capítulo y material «recuadrado» relacionado con fundamentos químicos y teóricos, recursos químicos, el efecto de productos químicos en el medioambiente y aplicaciones de compuestos inorgánicos. El libro contiene capítulos sobre química inorgánica física y química descriptiva de los elementos. Los capítulos descriptivos se construyen sobre la base instalada en los primeros capítulos. El material se presenta en un orden lógico pero el recorrido por el libro se facilita con referencias globales entre diferentes partes del mismo. El libro se completa con cuatro capítulos «temáticos» que cubren cinética inorgánica, catálisis, aspectos del estado sólido y química bioinorgánica. Todos los capítulos del libro terminan con un resumen y un glosario de nuevos términos químicos. Las listas de bibliografía contienen sugerencias tanto para libros como para artículos de la bibliografía actual. Los lectores del libro pueden tener acceso a más información sobre recursos de interés en la red en: http://www.booksites.net/housecroft

Todos los capítulos de química descriptiva contienen información actualizada y se tienen en cuenta los resultados de la investigación reciente; especialmente, los capítulos sobre química organometálica de los elementos del bloque *s* y *p* y del bloque *d* reflejan el aumento enorme del interés en la investigación en esta área de la química. Otra evolución importante respecto al texto original de Alan Sharpe ha sido extender el estudio de la teoría de orbitales moleculares, con el propósito no solo de introducir el tema sino también de demostrar cómo con un enfoque objetivo (y prudente) se pueden llegar a comprender rasgos particulares del enlace en especies moleculares. Se ha hecho más hincapié en el uso de la espectroscopia RMN multinuclear; los ejemplos introducen núcleos con $I > \frac{1}{2}$ y la observación de picos satélite y las aplicaciones de la espectroscopia RMN se tratan en el lugar adecuado a lo largo del texto. Se incluyen apéndices que constituyen una característica del libro; en ellos se dan tablas de datos físicos, tablas de caracteres seleccionadas y una lista de abreviaturas.

La mayor parte de los diagramas de estructuras 3D se han dibujado utilizando Chem3D Pro, con coordenadas obtenidas de la base de datos cristalográficos de Cambridge y aplicadas por el ETH de Zürich. Las estructuras de proteínas del Capítulo 28 se han dibujado utilizando Rasmol con datos del banco de datos de proteínas (http://www/rcsb.org/pdb).

Las sugerencias transmitidas por los lectores de *Química Inorgánica* de Alan Sharpe nos han ayudado a identificar «lagunas» y, en especial, le damos las gracias al profesor Derek Corbridge. Agradecemos los comentarios hechos al manuscrito por miembros del equipo de revisores (del Reino Unido, los Países Bajos y EEUU) establecido por Pearson Education. Varios colegas han leído capítulos del manuscrito y sus sugerencias y críticas han sido inestimables: un agradecimiento especial a los profesores Steve Chapman, Edwin Constable, Michael Davies y Georg Süss-Fink y al Dr. Malcolm Gerloch. También nos gustaría agradecerle al Dr. Paul Bowyer la información sobre el dióxido de azufre en la producción del vino y al Dr. Bo Sundman por proporcionarnos datos para el diagrama de fases del hierro. Un libro de este tipo no puede hacerse realidad sin la dedicación del editor: de entre los que, en Pearson Education, han visto desarrollarse este proyecto desde el inicio y nos dieron su apoyo, damos las gracias especialmente a Lynn

Brandon, Pauline Gillet, Julie Knight, Paul Nash, Alex Seabrook y Ros Woodward y a Bridget Allen y Kevin Ancient por su incansable y dedicado trabajo sobre el diseño y las ilustraciones.

Uno de nosotros debe expresar su sincero agradecimiento a su marido, Edwin Constable, por interminables discusiones y crítica. Gracias también a dos compañeros felinos muy especiales, Philby e Isis, que se han sentado, dormido y jugado en el Macintosh constantemente durante la preparación de esta edición: no siempre tienen paciencia, pero su cariño y afecto es una parte esencial del trabajo.

Catherine E. Housecroft
Alan G. Sharpe
Junio, 2000

Los editores agradecen el permiso para reproducir el siguiente material registrado:

Profesor B. N. Figgis por la Figura 20.20 de Figgis, B. N. (1966) *Introduction to Ligand Fields*. New York: Interscience.

En algunos casos no hemos podido localizar a los propietarios de material registrado y agradeceríamos cualquier información que nos permitiera hacerlo.

Capítulo 1

Algunos conceptos básicos

TEMAS

- Partículas fundamentales
- Número atómico, número másico e isótopos
- Una visión general de la teoría cuántica
- Orbitales del átomo de hidrógeno y números cuánticos
- El átomo polielectrónico, el principio de *aufbau* y las configuraciones electrónicas
- La tabla periódica
- Energía de ionización y afinidad electrónica
- Estructuras de Lewis
- Teoría de enlace de valencia (TEV)
- Fundamentos de la teoría de orbitales moleculares
- La regla del octeto
- Electronegatividad
- Momento dipolar
- Teoría de OM: moléculas diatómicas heteronucleares
- Moléculas isoelectrónicas
- Geometría molecular y el modelo RPECV
- Isomería geométrica

1.1 Introducción

Química inorgánica: no es una rama aislada de la química

Si se considera que la química orgánica es la «química del carbono» entonces la química inorgánica es la química de todos los elementos excepto el carbono. En un sentido amplio, esto es así pero naturalmente hay solapamientos entre las ramas de la química. Un ejemplo de actualidad es la química de los *fullerenos* (*véase*) que incluyen C_{60} (*véase*) y C_{70}; por ello recibieron el Premio Nobel de Química en 1996 los Profesores Sir Harry Kroto, Richard Smalley y Robert Curl. La comprensión de estas moléculas y de especies relacionadas, los denominados *nanotubos*, lleva consigo el trabajo de químicos orgánicos, inorgánicos y químico físicos además de físicos y especialistas en ciencia de materiales.

La química inorgánica no es solo el estudio de elementos y compuestos; es también el estudio de principios físicos. Por ejemplo, para saber por qué algunos compuestos son solubles en un determinado disolvente y otros no, se aplican las leyes de la termodinámica. Si nuestro objetivo es proponer detalles sobre un mecanismo de reacción, entonces necesitaremos conocer la cinética de la reacción. El solapamiento entre la química física y la inorgánica también es importante en el estudio de la estructura molecular. En estado sólido, se utilizan de rutina métodos de difracción de rayos X para obtener una imagen de la disposición espacial de los átomos en una molécula o ion molecular. Para interpretar el comportamiento de las moléculas en disolución, utilizamos técnicas físicas como la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN); la equivalencia o no de determinados núcleos en una escala de tiempo espectroscópica puede indicar si una molécula se encuentra en estado estático o experimentando un proceso dinámico (*véase*). En este libro describimos los *resultados* de tales experimentos pero, en general, no trataremos de la teoría subyacente; al final del Capítulo 1 se recogen varios textos que cubren los detalles experimentales de dichas técnicas.

Objetivos del Capítulo 1

En este capítulo esbozamos algunos conceptos fundamentales para comprender la química inorgánica. Entendemos que los lectores están familiarizados de alguna manera con la mayor parte de estos conceptos; nuestro objetivo es proporcionar un punto de referencia a efectos de revisión.

1.2 Partículas fundamentales de un átomo

Un *átomo* es la unidad cuantificable más pequeña de un elemento que puede existir, ya sea solo o en una combinación química con otros átomos del mismo o de otro elemento. Las partículas fundamentales de las que se componen los átomos son: *protón, electrón y neutrón.*

Tabla 1.1 Propiedades del protón, electrón y neutrón.

	Protón	Electrón	Neutrón
Carga/C	$+1.602 \times 10^{-19}$	-1.602×10^{-19}	0
Valor de la carga (carga relativa)	1	−1	0
Masa en reposo/kg	1.673×10^{-27}	9.109×10^{-31}	1.675×10^{-27}
Masa relativa	1837	1	1839

Un neutrón y un protón tienen aproximadamente la misma masa y, en comparación con ellos, la masa de un electrón es despreciable (Tabla 1.1). La carga de un protón es positiva y de igual magnitud, pero de signo opuesto, a la de un electrón cargado negativamente; el neutrón no tiene carga. En un átomo de cualquier elemento hay igual número de protones que de electrones, por tanto un átomo es neutro. El *núcleo* de un átomo está compuesto por protones y (a excepción del *protio*; *véase*) neutrones y está cargado positivamente; el núcleo del protio se compone de un solo protón. Los electrones ocupan una región del espacio alrededor del núcleo. Casi toda la masa de un átomo está concentrada en el núcleo, pero el volumen del núcleo es solo una fracción diminuta del volumen del átomo; el radio del núcleo es aproximadamente 10^{-15} m mientras que el átomo completo es unas 10^5 veces mayor. De ahí se deduce que la densidad del núcleo sea enorme, más de 10^{12} veces la del plomo metálico.

Aunque los químicos en general consideran el protón, electrón y neutrón como las partículas fundamentales (o elementales) del átomo, los físicos de partículas discrepan ya que sus investigaciones muestran la presencia de partículas todavía más pequeñas.

1.3 Número atómico, número másico e isótopos

Núclidos, número atómico y número másico

Un *núclido* es un determinado tipo de átomo y posee un *número atómico*, Z, característico que equivale al número de protones del núcleo; como el átomo es eléctricamente neutro, Z es igual también al número de electrones. El *número másico*, A, de un núclido es el número de protones *y* neutrones del núcleo. Una manera abreviada de mostrar el número atómico y el número másico de un núclido junto con su símbolo, E, es:

Número másico ⟶ $^{A}_{Z}\mathrm{E}$ ⟵ Símbolo del elemento
Número atómico ⟶

por ejemplo $^{20}_{10}\mathrm{Ne}$

Número atómico = Z = número de protones del núcleo = número de electrones

Número másico = A = número de protones + número de neutrones

Número de neutrones = $A - Z$

Masa atómica relativa

Debido a que los electrones tienen una masa muy pequeña, la masa de un átomo depende fundamentalmente del número de protones y neutrones del núcleo. Como muestra la Tabla 1.1, la masa de un solo átomo es un número no entero muy pequeño; por eso es más conveniente adoptar un sistema de *masa atómica relativa*. Se define la unidad de masa atómica como 1/12 de la masa de un átomo $^{12}_{6}\mathrm{C}$ de manera que tiene un valor de 1.660×10^{-27} kg. Así todas las *masas atómicas relativas* (A_r) se establecen en relación a $^{12}_{6}\mathrm{C} = 12.0000$. Las masas del protón y neutrón se pueden considerar ≈ 1 u.m.a. donde u.m.a. es la *unidad de masa atómica* (1 u.m.a. $\approx 1.660 \times 10^{-27}$ kg).

Isótopos

Los núclidos del mismo elemento poseen el mismo número de protones y electrones pero pueden tener números másicos diferentes; el número de protones y electrones define el elemento pero el número de neutrones puede variar. Los núclidos de un elemento determinado que se diferencian en el número de neutrones y, por tanto, en su número másico, se denominan *isótopos* (*véase*). Los isótopos de algunos elementos se dan en la naturaleza mientras que otros pueden obtenerse de forma artificial.

Los elementos de los cuales se encuentra en la naturaleza un solo núclido son *monotópicos*, como fósforo, $^{31}_{15}\mathrm{P}$ y flúor, $^{19}_{9}\mathrm{F}$. Entre los elementos que existen como mezclas de isótopos tenemos C ($^{12}_{6}\mathrm{C}$ y $^{13}_{6}\mathrm{C}$) y O ($^{16}_{8}\mathrm{O}$, $^{17}_{8}\mathrm{O}$ y $^{18}_{8}\mathrm{O}$). Ya que para un elemento determinado el número atómico es constante, con frecuencia los isótopos se distinguen haciendo constar solo el número másico, por ejemplo $^{12}\mathrm{C}$ y $^{13}\mathrm{C}$.

Ejemplo resuelto 1.1 Masa atómica relativa

Calcular el valor de A_r para el cloro tal como se encuentra en la naturaleza si la distribución de isótopos es 75.77% $^{35}_{17}\mathrm{Cl}$ y 24.23% $^{37}_{17}\mathrm{Cl}$. Las masas exactas para $^{35}\mathrm{Cl}$ y $^{37}\mathrm{Cl}$ son 34.97 y 36.97.

La masa atómica relativa del cloro es la media ponderada de los números másicos de ambos isótopos:

Masa atómica relativa,

$$A_r = \left(\frac{75.77}{100} \times 34.97\right) + \left(\frac{24.23}{100} \times 36.97\right) = 35.45$$

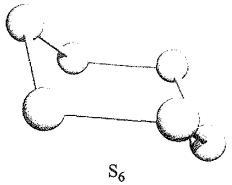
FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 1.1 Isótopos y alótropos

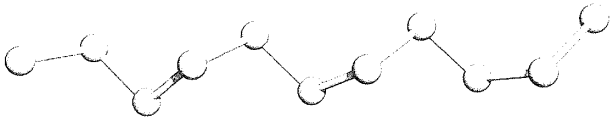
¡No confundir *isótopo* y *alótropo*! El azufre posee tanto isótopos como alótropos. Los isótopos del azufre (con los porcentajes de abundancia natural) son $^{32}_{16}S$ (95.02%), $^{33}_{16}S$ (0.75%), $^{34}_{16}S$ (4.21%), $^{36}_{16}S$ (0.02%).

Los alótropos de un elemento son diferentes modificaciones estructurales de dicho elemento. Los alótropos del azufre incluyen estructuras cíclicas, por ejemplo S_6 (véase a continuación) y S_8 (Figura 1.1c) y cadenas S_x de diferente longitud (*catena*-poliazufre).

A lo largo del libro aparecerán más ejemplos de isótopos y alótropos.



S_6



Parte de la cadena helicoidal de S_∞

Ejercicios de autoevaluación

1. Si A_r para el Cl es 35.45 ¿cuál es la proporción ^{35}Cl:^{37}Cl presente en una muestra de átomos de Cl que contiene Cl natural? [*Respuesta* 3.17:1]
2. Calcular el valor de A_r para el Cu natural si la distribución de isótopos es 69.2% ^{63}Cu y 30.8% ^{65}Cu; las masas exactas son 62.93 y 64.93. [*Respuesta* 63.5]
3. ¿Por qué resulta adecuado en la pregunta 2 escribir ^{63}Cu en vez de $^{63}_{29}Cu$?
4. Calcular A_r para el Mg natural si la distribución de isótopos es 78.99% ^{24}Mg, 10.00% ^{25}Mg y 11.01% ^{26}Mg; las masas exactas son 23.99, 24.99 y 25.98. [*Respuesta 24.31*]

Los isótopos pueden separarse por *espectrometría de masas*; la Figura 1.1a muestra la distribución isotópica del Ru natural. Comparar este gráfico (en el cual al isótopo más abundante se le asigna el valor de 100) con los valores que aparecen en el Apéndice 5. La Figura 1.1b muestra el espectro de masas para el S_8 molecular cuya estructura se muestra en la Figura 1.1c; se observan cinco picos debido a combinaciones de los isótopos del azufre (*véase* el [illegible] al final de este capítulo).

Los isótopos de un elemento tienen el mismo número atómico, Z, pero diferentes masas atómicas.

1.4 Éxitos en el inicio de la teoría cuántica

Hemos visto en la Sección 1.2 que los electrones de un átomo ocupan una región del espacio alrededor del núcleo. La importancia de los electrones al determinar las propiedades de los átomos, iones y moléculas, incluyendo sus enlaces significa que debemos comprender la estructura electrónica de cada especie. No

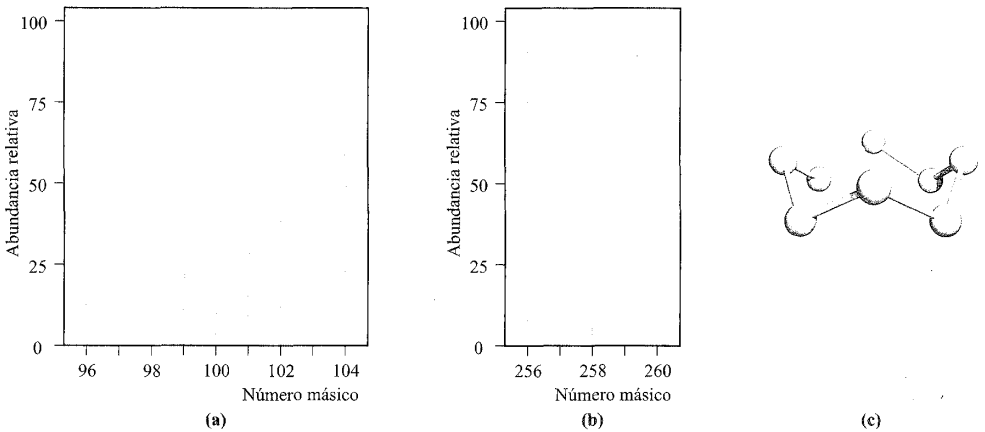


Fig. 1.1 Espectros de masas para (a) Ru atómico y (b) S_8 molecular; la relación masa/carga es m/z siendo $z = 1$ en estos espectros. (c) La estructura molecular de S_8.

es posible abordar adecuadamente la estructura electrónica sin hacer referencia a la *teoría cuántica* y a la *mecánica ondulatoria*. En esta sección y las siguientes hacemos una revisión de los conceptos más importantes. El tratamiento es fundamentalmente cualitativo; para más detalles y deducciones más rigurosas de las relaciones matemáticas deben consultarse las referencias al final del Capítulo 1.

El desarrollo de la teoría cuántica tuvo lugar en dos fases. En las primeras teorías (1900-1925), el electrón se trataba como una partícula y los logros de mayor importancia para la química inorgánica fueron la interpretación de los espectros atómicos y la asignación de configuraciones electrónicas. En los modelos más recientes, el electrón se trata como una onda (de ahí el nombre de *mecánica ondulatoria*) siendo los principales éxitos en química la elucidación de los fundamentos de la estereoquímica y los métodos para calcular las propiedades de las moléculas (de manera exacta *solo* para especies con átomos ligeros).

Ya que todos los resultados obtenidos utilizando la teoría cuántica inicial pueden también obtenerse a partir de la mecánica ondulatoria, podría parecer innecesario referirse a la primera; de hecho, los sofisticados tratamientos de la química teórica rara vez lo hacen. No obstante, la mayor parte de los químicos encuentran a menudo más sencillo y práctico considerar el electrón como una partícula que como una onda.

Algunos éxitos importantes de la teoría cuántica clásica

El estudio histórico del desarrollo de la teoría cuántica queda fuera del alcance de este libro, de manera que nos centraremos solo en algunos puntos clave de la teoría cuántica *clásica* (en la cual se considera el electrón como una partícula).

A bajas temperaturas, la radiación emitida por un cuerpo caliente es principalmente de baja energía y tiene lugar en el infrarrojo, pero al aumentar la temperatura la radiación de color rojo apagado se vuelve, sucesivamente, rojo brillante y blanco. Los intentos para explicar esta observación fallaron hasta que, en 1901, Planck sugirió que la energía podía ser absorbida o emitida solo en *cuantos* de magnitud ΔE relacionados con la frecuencia de la radiación, ν, mediante la Ecuación 1.1. La constante de proporcionalidad es h, la constante de Planck ($h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s).

$$\Delta E = h\nu \quad \text{Unidades: } E \text{ en J; } \nu \text{ en s}^{-1} \text{ o Hz} \qquad (1.1)$$

$$c = \lambda\nu \quad \text{Unidades: } \lambda \text{ en m; } \nu \text{ en s}^{-1} \text{ o Hz} \qquad (1.2)$$

El hercio, Hz, es la unidad de frecuencia en el sistema internacional (SI).

Dado que la frecuencia de radiación está relacionada con la longitud de onda, λ, por la Ecuación 1.2 en la cual c es la velocidad de la luz en el vacío ($c = 2.998 \times 10^8$ m s^{-1}), podemos volver a escribir la Ecuación 1.1 en la forma de la Ecuación 1.3 y relacionar la energía de la radiación con su longitud de onda.

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \qquad (1.3)$$

Basándose en esta relación, Planck obtuvo una relación intensidad relativa/longitud de onda/temperatura que concordaba bien con los datos experimentales. Esta deducción no es sencilla y no vamos a reproducirla aquí.

Una de las aplicaciones más importantes de la primera teoría cuántica fue la interpretación del espectro atómico del hidrógeno basado en el modelo atómico de Rutherford-Bohr. Cuando se hace pasar una descarga eléctrica a través de una muestra de dihidrógeno, las moléculas de H_2 se disocian en átomos y el electrón de un determinado átomo de H *excitado* puede ser *promovido* a uno de los muchos niveles de energía elevada. Estos estados son transitorios y el electrón cae a un estado de energía más baja, emitiendo energía al hacerlo. La consecuencia es la observación de *líneas espectrales* en el espectro de emisión del hidrógeno; el espectro (una pequeña parte del cual se muestra en la Figura 1.2) está formado por grupos de líneas discretas que corresponden a transiciones electrónicas, cada una de ellas con *energía discreta*. Ya en 1885, Balmer señaló que las longitudes de onda de las líneas espectrales observadas en la región visible del espectro atómico del hidrógeno obedecían la Ecuación 1.4, en la que R es la constante de Rydberg para el hidrógeno, $\bar{\nu}$ es el número de onda en cm^{-1} y n es un número entero 3, 4, 5... Esta serie de líneas espectrales se conoce como *serie de Balmer*.

Número de onda = inverso de la longitud de onda; una unidad conveniente (no SI) es el «inverso de centímetros», cm^{-1}

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad (1.4)$$

R = constante de Rydberg para el hidrógeno

$= 1.097 \times 10^7$ m^{-1} $= 1.097 \times 10^5$ cm^{-1}

Otras series de líneas espectrales tienen lugar en el ultravioleta (serie de Lyman) e infrarrojo (series de Paschen, Brackett

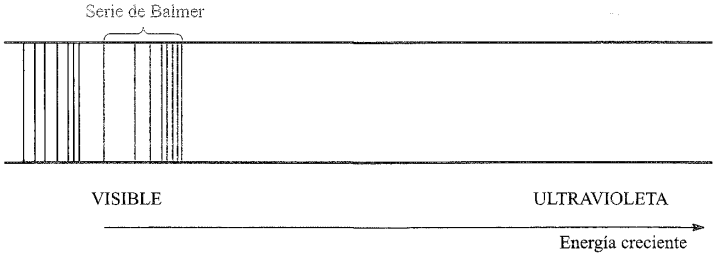


Fig. 1.2 Parte del espectro de emisión del hidrógeno atómico. Los grupos de líneas reciben nombres concretos, por ejemplo series de Balmer y de Lyman.

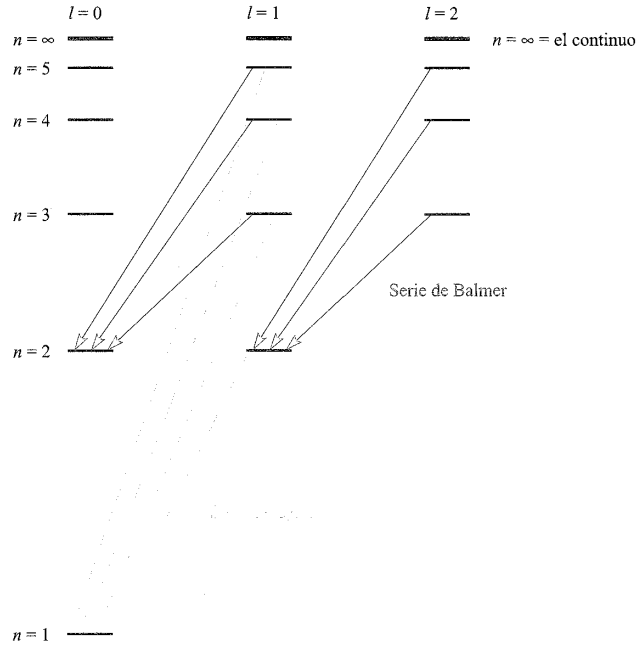


Fig. 1.3 Algunas de las transiciones que forman las series de Lyman y de Balmer en el espectro de emisión del hidrógeno atómico.

y Pfund). Todas las líneas en todas las series obedecen la expresión general dada en la Ecuación 1.5 donde $n' > n$. Para la serie de Lyman, $n = 1$, para la de Balmer, $n = 2$ y para las series de Paschen, Brackett y Pfund, $n = 3$, 4 y 5, respectivamente. La Figura 1.3 muestra algunas de las transiciones permitidas de la serie de Lyman y de Balmer en el espectro de emisión del H atómico. Obsérvese el uso de la palabra *permitidas*; las transiciones deben obedecer las *reglas de selección* a las cuales volveremos en la Sección 20.6.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right) \tag{1.5}$$

Teoría de Bohr del espectro atómico del hidrógeno

En 1913, Niels Bohr combinó elementos de la teoría cuántica y de la física clásica para estudiar el átomo de hidrógeno. Estableció dos postulados para un electrón en un átomo:

- Existen *estados estacionarios* en los cuales la energía del electrón es constante; dichos estados están caracterizados por *órbitas circulares* alrededor del núcleo en las que el electrón tiene un momento angular mvr dado por la Ecuación 1.6. El número entero, n, es el *número cuántico principal.*

$$mvr = n\left(\frac{h}{2\pi}\right) \tag{1.6}$$

donde m = masa del electrón; v = velocidad del electrón; r = radio de la órbita; h = constante de Planck; $h/2\pi$ puede escribirse como $\hbar$.

- La energía es absorbida o emitida solo cuando un electrón pasa de un estado estacionario a otro y el cambio de energía viene dado por la Ecuación 1.7 donde n_1 y n_2 son los números cuánticos principales correspondientes a los niveles de energía E_{n_1} y E_{n_2}, respectivamente.

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = h\nu \tag{1.7}$$

Si aplicamos el modelo de Bohr al átomo de H, el radio de cada órbita circular permitida puede determinarse con la Ecuación 1.8. El origen de esta expresión radica en la fuerza centrífuga que actúa sobre el electrón al moverse en su órbita circular; para que se mantenga la órbita, la fuerza centrífuga debe ser igual a la fuerza de atracción entre el electrón con carga negativa y el núcleo cargado positivamente.

$$r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{\pi m_e e^2} \tag{1.8}$$

donde

ε_0 = permitividad del vacío = 8.854×10^{-12} F m^{-1}

h = constante de Planck = 6.626×10^{-34} J s

n = 1, 2, 3, ... indicando una órbita determinada

m_e = masa en reposo del electrón = 9.109×10^{-31} kg

e = carga de un electrón (carga elemental)

= 1.602×10^{-19} C

A partir de la Ecuación 1.8 la sustitución de $n = 1$ da un radio para la primera órbita del átomo de H de 5.293×10^{-11} m, o

52.93 pm. Este valor se denomina *radio de Bohr* del átomo de H y se le da el símbolo a_0.

El aumento en el número cuántico principal desde $n = 1$ hasta $n = \infty$ tiene una especial relevancia; corresponde a la ionización del átomo (Ecuación 1.9) y se puede determinar la energía de ionización, *EI*, combinando las Ecuaciones 1.5 y 1.7, como se muestra en la Ecuación 1.10. Los valores de *EI* se expresan *por mol de átomos:*

Un mol de una sustancia contiene el número de Avogadro, *L*, de partículas:

$$L = 6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$$

$$\text{H(g)} \rightarrow \text{H}^+\text{(g)} + \text{e}^- \qquad (1.9)$$

$$EI = E_\infty - E_1 = \frac{hc}{\lambda} = hcR\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}\right) \qquad (1.10)$$

$$= 2.179 \times 10^{-18}\ \text{J}$$

$$= 2.179 \times 10^{-18} \times 6.022 \times 10^{23}\ \text{J mol}^{-1}$$

$$= 1.312 \times 10^{6}\ \text{J mol}^{-1}$$

$$= 1312\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Aunque la unidad en el SI de energía es el julio, las energías de ionización se expresan a menudo en electrón-voltios (eV) (1 eV = 96.4853 ≈ 96.5 kJ mol^{-1}).

Aún cuando el éxito del modelo de Bohr fue impresionante cuando se aplicó al átomo de H, se requirieron importantes modificaciones para enfrentarse a especies con más de un electrón; no proseguiremos con esto aquí.

1.5 Una introducción a la mecánica ondulatoria

La naturaleza ondulatoria de los electrones

La teoría cuántica de la radiación introducida por Max Planck y Albert Einstein implica una teoría de partículas de la luz además de la teoría ondulatoria de la luz necesaria para explicar los fenómenos de interferencia y difracción. En 1924, Louis de Broglie argumentaba que si la luz se componía de partículas y además mostraba propiedades de onda, lo mismo podría decirse de los electrones y otras partículas. Este fenómeno se conoce como *dualidad onda-corpúsculo*. La relación de de Broglie (Ecuación 1.11) combina los conceptos de la mecánica clásica con la idea de las propiedades ondulatorias mostrando que una partícula con momento mv (m = masa y v = velocidad de la partícula) posee una onda asociada de longitud de onda λ.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{donde } h \text{ es la constante de Planck} \qquad (1.11)$$

Una observación física importante que es consecuencia de la relación de de Broglie es que los electrones acelerados a una velocidad de 6×10^6 m s^{-1} (por un potencial de 100 V) tienen una longitud de onda asociada de ≈120 pm y dichos electrones son difractados al pasar a través de un cristal. Este fenómeno es la base de las técnicas de difracción de electrones utilizadas para determinar estructuras de compuestos químicos (*véase* [illegible]).

El principio de incertidumbre

Si un electrón tiene propiedades de onda, esto trae una consecuencia importante y difícil: resulta imposible saber con exactitud el momento y la posición del electrón, ambos *en el mismo instante de tiempo*. Este es un enunciado del *principio de incertidumbre* de Heisenberg. Para eludir este problema, más que intentar definir su posición y momento exactos, se utiliza la *probabilidad de encontrar el electrón* en un volumen determinado del espacio. La probabilidad de encontrar un electrón en un punto determinado del espacio se obtiene a partir de la función ψ^2 donde ψ es una función matemática que describe el comportamiento de un electrón-onda; ψ es la *función de onda.*

La probabilidad de encontrar un electrón en un punto determinado del espacio se obtiene a partir de la función ψ^2 donde ψ es la *función de onda.*

La ecuación de onda de Schrödinger

La información acerca de la función de onda se obtiene de la ecuación de onda de Schrödinger que puede plantearse y resolverse bien exactamente o de forma aproximada; la ecuación de Schrödinger puede resolverse *exactamente solo* para especies *hidrogenoides*, es decir, con un núcleo y *un solo* electrón (por ejemplo ^{1}H, $^4_2$He$^+$).

Un *átomo o ion hidrogenoide* contiene un núcleo y un solo electrón.

La ecuación de onda de Schrödinger puede representarse de varias formas y en el Cuadro 1.3 se examina su aplicación al movimiento de una partícula en una caja unidimensional; la Ecuación 1.12 proporciona la forma de la ecuación de onda de Schrödinger adecuada para el movimiento en dirección x:

$$\frac{\text{d}^2\psi}{\text{d}x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \qquad (1.12)$$

donde m = masa, E = energía total y V = energía potencial de la partícula.

En realidad los electrones se mueven en el espacio tridimensional y, en este caso, una forma adecuada de la ecuación de onda de Schrödinger viene dada por la Ecuación 1.13.

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \qquad (1.13)$$

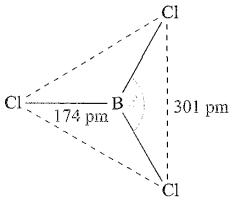
No nos ocuparemos de resolver esta ecuación aunque es útil darse cuenta de que es una ventaja trabajar en coordenadas polares esféricas (Figura 1.4). Cuando nos fijamos en los resultados obtenidos a partir de la ecuación de onda de Schrödinger, hablamos en términos de *parte radial y angular de la función de onda*;

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 1.2 Determinación de la estructura: difracción de electrones

La difracción de electrones por moléculas ilustra el hecho de que los electrones se comportan como partículas y como ondas. Los electrones acelerados con una diferencia de potencial de 50 kV poseen una longitud de onda de 5.5 pm y un haz de electrones monocromático (es decir, de una sola longitud de onda) es adecuado para la difracción por moléculas en fase gas. El aparato de difracción de electrones (que se mantiene a alto vacío) se dispone de manera que el haz de electrones interaccione con una corriente de gas que sale de un inyector. Los campos eléctricos de los núcleos atómicos de la muestra son los responsables de la mayor parte de la dispersión de electrones observada.

Los estudios de difracción de electrones en muestras gaseosas tratan de moléculas en continuo movimiento que se encuentran, por tanto, en orientaciones al azar y muy separadas las unas de las otras. Por consiguiente los datos de difracción proporcionan información fundamentalmente sobre parámetros de enlace *intra*molecular (en contraste con los resultados de difracción de rayos X, *véase* Cuadro 5.5). Los datos iniciales relacionan el ángulo de dispersión del haz de electrones con la intensidad. Después de las correcciones para la *dispersión atómica*, se obtienen los datos de *dispersión molecular* y a partir de éstos es posible (via transformada de Fourier) obtener distancias interatómicas entre todos los pares de átomos posibles (enlazados y no enlazados) en la molécula gaseosa. Convertir estas distancias en una estructura molecular tridimensional no es trivial, sobre todo para moléculas grandes. Como ejemplo sencillo, vamos a considerar los datos de difracción de electrones para BCl_3 en fase gas. Los resultados dan distancias de enlace B–Cl = 174 pm (todos los enlaces con la misma longitud) y distancias sin enlace Cl–Cl = 301 pm (tres distancias iguales):



Por trigonometría, es posible demostrar que cada ángulo de enlace Cl–B–Cl, θ, es igual a 120° y que por tanto BCl_3 es una molécula plana.

La difracción de electrones no está limitada al estudio de gases. Los electrones de baja energía (10-200 eV) son difractados por la superficie de un sólido y el patrón de difracción así obtenido proporciona información acerca de la disposición de los átomos en la superficie de la muestra sólida. Esta técnica se denomina *difracción de electrones de baja energía* (LEED).

Bibliografía adicional

E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin and S. Cradock (1991) *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, 2nd edn, CRC Press, Boca Raton, FL – Un capítulo sobre métodos de difracción incluye la difracción de electrones por gases y líquidos.

C. Hammond (2001) *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 2nd edn, Oxford University Press, Oxford – El capítulo 11 cubre la difracción de electrones y sus aplicaciones.

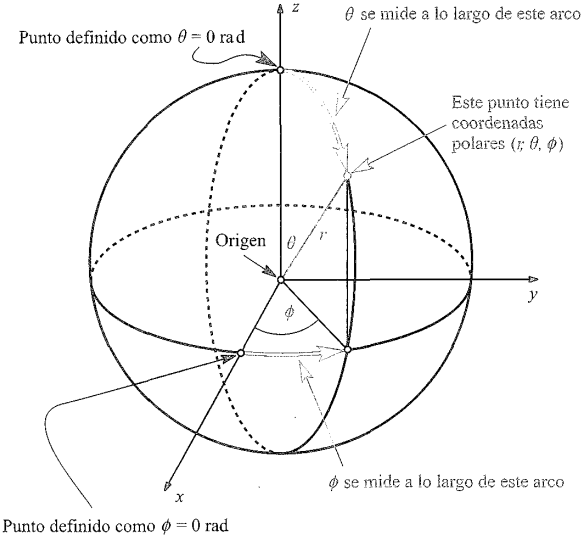


Fig. 1.4 Definición de las coordenadas polares (r, θ, ϕ) para el punto mostrado en rosa; r es la coordenada radial y θ y ϕ son las coordenadas angulares. θ y ϕ se miden en radianes (rad). También se muestran los ejes cartesianos (x, y, z).

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 1.3 Partícula en una caja

La siguiente discusión ilustra la denominada *partícula en una caja unidimensional* y pone de manifiesto la cuantización que se origina de la ecuación de ondas de Schrödinger.

La *ecuación de ondas de Schrödinger* para el movimiento de una partícula en una dimensión viene dada por:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

donde m es la masa, E es la energía total y V la energía potencial de la partícula. La obtención de esta ecuación se considera en el conjunto de ejercicios del final del Cuadro 1.3. Para un sistema determinado en el cual se conocen V y m, podemos utilizar la ecuación de Schrödinger para obtener valores de E (los valores de *energía permitida para la partícula*) y ψ (la *función de onda*). La función de onda por sí misma no tiene significado físico pero ψ^2 es una probabilidad (véase el texto principal) y para que sea así, ψ debe tener determinadas propiedades:

- ψ debe ser finita para todos los valores de x
- ψ solo puede tener un valor para cada valor de x
- ψ y $\frac{d\psi}{dx}$ debe variar de forma continua al variar x

Consideremos ahora una partícula que, como onda, realiza un movimiento armónico simple en una dimensión, es decir, podemos fijar la dirección de propagación de la onda a lo largo del eje x (la elección de x es arbitraria). Vamos a hacer que el movimiento esté más restringido de manera que la partícula no pueda salir de las paredes verticales fijas de una caja de anchura a. No hay ninguna fuerza actuando sobre la partícula *dentro* de la caja así que la energía potencial, V es cero; si hacemos $V = 0$, estamos poniendo límites a x tales que $0 \leqslant x \leqslant a$, es decir, la partícula no puede moverse fuera de la caja. La única restricción que se le pone a la energía total E es que debe ser positiva y no puede ser infinita. Hay una restricción más que estableceremos de forma sencilla: las *condiciones de contorno* para la partícula en la caja son que ψ debe ser cero cuando $x = 0$ y $x = a$.

Ahora escribiremos de otra forma la ecuación de Schrödinger para el caso específico de la partícula en una caja unidimensional donde $V = 0$:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{8\pi^2 mE}{h^2}\psi$$

que puede escribirse de manera más sencilla:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi \quad \text{donde} \quad k^2 = \frac{8\pi^2 mE}{h^2}$$

La solución de la misma (una ecuación general bien conocida) es:

$$\psi = A \operatorname{sen} kx + B \cos kx$$

en la que A y B son constantes de integración. Cuando $x = 0$, $\operatorname{sen} kx = 0$ y $\cos kx = 1$; por tanto $\psi = B$ cuando $x = 0$. Sin embargo las condiciones de contorno anteriores establecían que $\psi = 0$ cuando $x = 0$ y esto solo se cumple si $B = 0$. También a partir de las condiciones de contorno, vemos que $\psi = 0$ cuando $x = a$; de ahí que podamos escribir la ecuación anterior en la forma:

$$\psi = A \operatorname{sen} ka = 0$$

Ya que la probabilidad, ψ^2, de que la partícula esté en algún punto entre $x = 0$ y $x = a$ no puede ser cero (es decir, la partícula debe estar en algún sitio dentro de la caja), A no puede ser cero y la última ecuación solo es válida si:

$$ka = n\pi$$

donde $n = 1, 2, 3, \ldots, n$ no puede ser cero ya que esto haría que la probabilidad, ψ^2, fuese cero y significaría que la partícula ya no estaría en la caja.

Al combinar las dos últimas ecuaciones se obtiene:

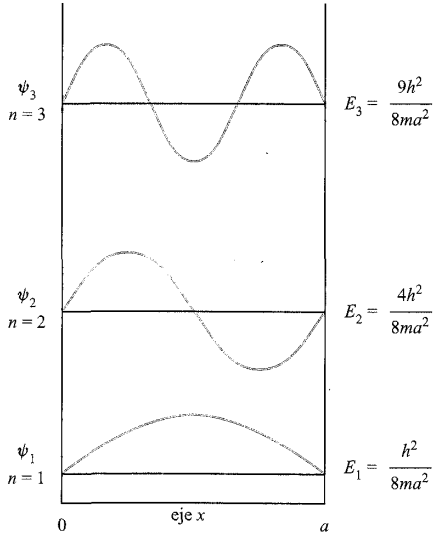
$$\psi = A \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{a}$$

y, a partir de la anterior:

$$E = \frac{k^2h^2}{8\pi^2 m} = \frac{n^2h^2}{8ma^2}$$

donde $n = 1, 2, 3, \ldots, n$ es el *número cuántico* que determina la energía de una partícula de masa m confinada a una caja unidimensional de anchura a. Así, las limitaciones dadas al valor de ψ conducen a *niveles de energía cuantizados*, cuyo espaciado viene determinado por m y a.

El movimiento resultante de la partícula está descrito por una serie de ondas sinusoidales estacionarias, tres de las cuales se muestran a continuación. La función de onda ψ_2 tiene una longitud de onda de a mientras que las funciones de onda ψ_1 y ψ_3 poseen longitudes de onda $\frac{a}{2}$ y $\frac{2a}{3}$, respectivamente. Cada una de las ondas del diagrama tiene amplitud cero en el origen (es decir, en el punto $a = 0$); los puntos en los cuales $\psi = 0$ se llaman *nodos*. Para una partícula dada de masa m, la separación de los niveles de energía varía de acuerdo con n^2, es decir, el espaciado no es uniforme.



Ejercicios de autoevaluación

Considerar una partícula que, como onda, realiza un movimiento armónico simple en una dimensión, propagándose en la dirección del eje x. La ecuación general para la onda es:

$$\psi = A \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{\lambda}$$

donde A es la amplitud de la onda.

1. Si $\psi = A \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{\lambda}$, obtener $\frac{d\psi}{dx}$ y demostrar por tanto que

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi$$

2. Si la partícula en la caja tiene masa m y se mueve con una velocidad v, ¿cuál es su energía cinética, $E1^c$? Utilizando la ecuación de de Broglie (1.11) escribir una expresión para la E_c en función de m, h y λ.
3. La ecuación obtenida en la parte (2) se aplica solo a una partícula que se mueve en un espacio en el que la energía potencial, V, es constante y se puede considerar que la partícula posee solo energía cinética, E_c. Si la energía potencial de la partícula varía, la energía total es $E = E_c + V$. Usando esta información y las respuestas a los apartados (1) y (2), deducir la ecuación de Schrödinger (planteada en la página 8) para una partícula en una caja unidimensional.

esto se representa en la Ecuación 1.14 donde $R(r)$ y $A(\theta, \phi)$ son las funciones de onda radial y angular, respectivamente.[†]

$$\psi_{\text{cartesiana}}(x, y, z) \equiv \psi_{\text{radial}}(r)\psi_{\text{angular}}(\theta, \phi) = R(r)A(\theta, \phi) \quad (1.14)$$

Una vez resuelta la ecuación de ondas, ¿cuáles son los resultados?

- La función de onda ψ es la solución de la ecuación de Schrödinger y describe el comportamiento de un electrón en una región del espacio denominada *orbital atómico*.
- Se pueden obtener valores de energía asociados con determinadas funciones de onda.
- La cuantización de los niveles de energía tiene su origen en la ecuación de Schrödinger (*véase*).

Una función de onda ψ es una función matemática que contiene una información detallada sobre el comportamiento de un electrón. Una función de onda ψ atómica está formada por un componente radial, $R(r)$ y un componente angular $A(\theta, \phi)$. La región del espacio definida por una función de onda se denomina orbital atómico.

1.6 Orbitales atómicos

Los números cuánticos n, l y m_l

Un orbital atómico se describe normalmente en función de tres *números cuánticos* enteros. Ya vimos el *número cuántico principal*, n, en el modelo de Bohr del átomo de hidrógeno. El número cuántico principal es un número entero positivo con valores comprendidos entre los límites $1 \leqslant n \leqslant \infty$; cuando se resuelve la parte radial de la función de onda se obtienen los valores permitidos.

Al resolver la parte angular de la función de onda aparecen dos números cuánticos más, l y m_l. El número cuántico l se denomina *número cuántico orbital* y tiene los valores permitidos de 0, 1, 2...$(n - 1)$. El valor de l determina la forma del orbital atómico y el *momento angular orbital* del electrón. El valor del *número cuántico magnético*, m_l, proporciona información sobre la dirección de un orbital atómico y tiene valores enteros comprendidos entre $+l$ y $-l$.

Cada orbital atómico puede ser caracterizado inequívocamente mediante un grupo de tres números cuánticos: n, l y m_l.

Ejemplo resuelto 1.2 Números cuánticos: orbitales atómicos

Suponiendo que el número cuántico principal, n, sea 2, escribir los valores permitidos de l y m_l y determinar el número de orbitales atómicos posibles para $n = 2$.

Para un valor dado de n, los valores permitidos de l son 0, 1, 2...$(n - 1)$ y los de m_l son $-l...0...+l$.

Para $n = 2$, los valores permitidos de $l = 0$ o 1.

Para $l = 0$, el valor permitido de $m_l = 0$.

Para $l = 1$, los valores permitidos de $m_l = -1, 0, +1$.

Cada grupo de tres números cuánticos define un orbital atómico determinado y, por tanto, para $n = 2$, hay cuatro orbitales atómicos con los siguientes grupos de números cuánticos:

$$n = 2, \quad l = 0, \quad m_l = 0$$
$$n = 2, \quad l = 1, \quad m_l = -1$$
$$n = 2, \quad l = 1, \quad m_l = 0$$
$$n = 2, \quad l = 1, \quad m_l = +1$$

Ejercicios de autoevaluación

1. Si m_l tiene los valores de -1, 0, $+1$, escribir los correspondientes valores de l. [*Respuesta* $l = 1$]
2. Si l tiene los valores de 0, 1, 2 y 3, deducir el valor correspondiente de n. [*Respuesta* $n = 4$]

[†] El componente radial de la Ecuación 1.14 depende de los números cuánticos n y l, mientras que el componente angular depende de l y m_l; en realidad los componentes deberían escribirse como $R_{n,l}(r)$ y $A_{l,m_l}(\theta, \phi)$.

3. Para $n = 1$, ¿cuáles son los valores permitidos de l y m_l?
[*Respuesta* $l = 0$; $m_l = 0$]

4. Completar los siguientes grupos de números cuánticos:
(a) $n = 4$, $l = 0$, $m_l = \ldots$; (b) $n = 3$, $l = 1$, $m_l = \ldots$
[*Respuesta* (a) 0; (b) -1, 0, $+1$]

La distinción entre los *tipos* de orbitales atómicos surge de su *forma* y *simetría*. Los cuatro tipos de orbitales atómicos que se encuentran con más frecuencia son los orbitales *s*, *p*, *d* y *f* siendo los valores correspondientes de *l* 0, 1, 2 y 3, respectivamente. Cada orbital atómico se describe con los valores de n y l por consiguiente hablamos de orbitales 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 3*d*, 4*s*, 4*p*, 4*d*, 4*f*, etc.

Para un orbital *s*, $l = 0$.
Para un orbital *p*, $l = 1$.
Para un orbital *d*, $l = 2$.
Para un orbital *f*, $l = 3$.

Ejemplo resuelto 1.3 Números cuánticos: tipos de orbitales

Utilizando las reglas que determinan los valores de los números cuánticos n y l, escribir los posibles tipos de orbitales atómicos para $n = 1$, 2 y 3.

Los valores permitidos de l son números enteros entre 0 y $(n - 1)$.

Para $n = 1$, $l = 0$.
El único orbital atómico para $n = 1$ es el orbital 1*s*.

Para $n = 2$, $l = 0$ o 1
Los orbitales atómicos permitidos para $n = 2$ son los orbitales 2*s* y 2*p*.

Para $n = 3$, $l = 0$, 1 o 2.
Los orbitales atómicos permitidos para $n = 3$ son los orbitales 3*s*, 3*p* y 3*d*.

Ejercicios de autoevaluación

1. Escribir los tipos de orbitales atómicos posibles para $n = 4$.
[*Respuesta* 4*s*, 4*p*, 4*d*, 4*f*]

2. ¿Qué orbital atómico tiene valores de $n = 4$ y $l = 2$?
[*Respuesta* 4*d*]

3. Dar los tres números cuánticos que describen un orbital atómico 2*s*
[*Respuesta* $n = 2$, $l = 0$, $m_l = 0$]

4. ¿Qué número cuántico distingue los orbitales atómicos 3*s* y 5*s*? [*Respuesta* n]

Los orbitales *degenerados* poseen la misma energía.

Consideremos ahora qué consecuencia tiene el número cuántico m_l en el tipo de orbital. Para un orbital *s*, $l = 0$ y m_l solo puede ser igual a 0. Esto significa que para cualquier valor de n, solo hay un orbital *s*; se dice que está degenerado una sola vez. Para un orbital *p*, $l = 1$ y hay tres valores posibles para m_l: $+1$, 0, -1. Esto quiere decir que hay tres orbitales *p* para un valor dado de n cuando $n \geq 2$; se dice que el grupo de orbitales *p* está triplemente degenerado. Para un orbital *d*, $l = 2$ y existen cinco valores posibles de m_l: $+2$, $+1$, 0, -1, -2, lo cual significa que para un valor determinado de n ($n \geq 3$), hay cinco orbitales *d*; de este grupo se dice que está degenerado cinco veces. Como ejercicio, se podría demostrar que hay un grupo de siete orbitales *f* degenerados para un valor dado de n ($n \geq 4$).

Para un valor dado de n ($n \geq 1$) hay un orbital atómico *s*.
Para un valor dado de n ($n \geq 2$) hay tres orbitales atómicos *p*.
Para un valor dado de n ($n \geq 3$) hay cinco orbitales atómicos *d*.
Para un valor dado de n ($n \geq 4$) hay siete orbitales atómicos *f*.

La parte radial de la función de onda, $R(r)$

La forma matemática de algunas de las funciones de onda para el átomo de H se recoge en la Tabla 1.2. La Figura 1.5 muestra representaciones de la parte radial de la función de onda, $R(r)$, frente a la distancia, r, del núcleo para los orbitales atómicos 1*s* y 2*s* del átomo de hidrógeno y la Figura 1.6 muestra representaciones de $R(r)$ frente a r para los orbitales atómicos 2*p*, 3*p*, 4*p* y 3*d*; el núcleo está a $r = 0$.
En la Tabla 1.2 se ve que la parte radial de las funciones de onda disminuye de forma exponencial al aumentar r, pero la disminución es más lenta para $n = 2$ que para $n = 1$. Esto significa que la probabilidad de que el electrón esté lejos del núcleo aumenta al hacerlo n. Esta tendencia continúa para valores más elevados de n. La disminución exponencial puede observarse con claridad en la Figura 1.5a. Se deben observar varios puntos en las representaciones de la parte radial de las funciones de onda en las Figuras 1.5 y 1.6:

- los orbitales atómicos *s* tienen un valor finito de $R(r)$ en el núcleo;
- para todos los demás orbitales, $R(r) = 0$ en el núcleo;
- para el orbital 1*s*, $R(r)$ es siempre positiva; para el primer orbital de los otros tipos (es decir, 2*p*, 3*d*, 4*f*), $R(r)$ es positiva en todas partes excepto en el origen;
- para el segundo orbital de un tipo determinado (es decir, 2*s*, 3*p*, 4*d*, 5*f*), $R(r)$ puede ser positiva o negativa pero la función de onda tiene un solo cambio de signo; el punto en el cual $R(r) = 0$ (sin incluir el origen) se denomina nodo radial;
- para el tercer orbital de un tipo determinado (es decir, 3*s*, 4*p*, 5*d*, 6*f*), $R(r)$ tiene dos cambios de signo, es decir, posee dos nodos radiales.

los orbitales *ns* tienen $(n - 1)$ nodos radiales
los orbitales *np* tienen $(n - 2)$ nodos radiales
los orbitales *nd* tienen $(n - 3)$ nodos radiales
los orbitales *nf* tienen $(n - 4)$ nodos radiales

Tabla 1.2 Soluciones de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno que definen los orbitales atómicos 1*s*, 2*s* y 2*p*. Para esta forma de las soluciones, la distancia *r* del núcleo se mide en unidades atómicas.

Orbital atómico	n	l	m_l	Parte radial de la función de onda, $R(r)$‡	Parte angular de la función de onda, $A(\theta, \phi)$
$1s$	1	0	0	$2e^{-r}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
$2s$	2	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}(2-r)e^{-r/2}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
$2p_x$	2	1	+1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}(\text{sen}\,\theta\cos\phi)}{2\sqrt{\pi}}$
$2p_z$	2	1	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}(\cos\theta)}{2\sqrt{\pi}}$
$2p_y$	2	1	−1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}(\text{sen}\,\theta\,\text{sen}\,\phi)}{2\sqrt{\pi}}$

‡ Para el orbital atómico 1*s*, la fórmula para $R(r)$ es realmente: $2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-Zr/a_0}$ pero para el átomo de hidrógeno, $Z = 1$ y $a_0 = 1$ unidad atómica. Otras funciones se simplifican de manera similar.

La función de distribución radial, $4\pi r^2R(r)^2$

Ahora vamos a considerar cómo podríamos representar orbitales atómicos en el espacio tridimensional. Dijimos anteriormente que para describir un electrón en un átomo resulta útil la *probabilidad de encontrar el electrón* en un volumen determinado del espacio. La función ψ^2 (*véase*) es proporcional a la *densidad de probabilidad* del electrón en un punto del espacio. Al considerar los valores de ψ^2 en puntos alrededor del núcleo, podemos definir una *superficie de contorno* que contenga el volumen de espacio en el que esté el electrón, pongamos, el 95% de su tiempo. Esto realmente nos da una representación física del orbital atómico ya que ψ^2 puede describirse en función de los componentes radial y angular, $R(r)^2$ y $A(\theta, \phi)^2$.

En primer lugar consideremos el componente radial. Una manera útil de describir la densidad de probabilidad es representar la *función de distribución radial* (Ecuación 1.15) lo cual permite visualizar la región del espacio en la que se encuentra el electrón.

$$\text{Función de distribución radial} = 4\pi r^2R(r)^2 \qquad (1.15)$$

Las funciones de distribución radial para los orbitales atómicos del hidrógeno 1*s*, 2*s* y 3*s* se muestran en la Figura 1.7; la Figura 1.8 muestra las de los orbitales 3*s*, 3*p* y 3*d*. *Cada* función es cero en el núcleo, lo cual se deduce del término r^2 y del hecho de que en el núcleo $r = 0$. Como la función depende de $R(r)^2$ siempre es positiva, a diferencia de $R(r)$ cuya representación se muestra en las Figuras 1.5 y 1.6. Cada representación de $4\pi r^2R(r)^2$ muestra al menos un valor máximo para la función, que corresponde a una distancia del núcleo en la cual existe una probabilidad más alta de encontrar el electrón. Los puntos en los cuales $4\pi r^2R(r)^2 = 0$ (sin contar $r = 0$) corresponden a nodos radiales, donde $R(r) = 0$.

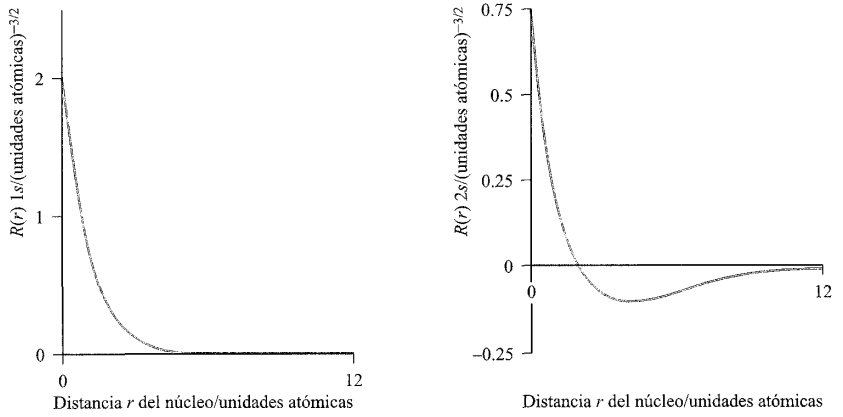


Fig. 1.5 Representaciones de la parte radial de la función de onda, $R(r)$, frente a la distancia del núcleo, *r*, para los orbitales atómicos (a) 1*s* y (b) 2*s* del átomo de hidrógeno; el núcleo está en $r = 0$. La escala vertical es diferente para las dos representaciones pero la horizontal es la misma.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 1.4 Notación para ψ^2 y su normalización

Aunque se utiliza ψ^2 en el texto, en sentido estricto debería escribirse como $\psi\psi^*$ donde ψ^* es el complejo conjugado de ψ. En dirección x, la probabilidad de encontrar el electrón entre los límites x y $(x + dx)$ es proporcional a $\psi(x)\psi^*(x)\,dx$. En el espacio tridimensional esto se expresa como $\psi\psi^*\,d\tau$ en la cual estamos considerando la probabilidad de encontrar el electrón en un elemento de volumen $d\tau$. Solo para la parte radial de la función de onda, la función es $R(r)\,R^*(r)$.

En todas nuestras manipulaciones matemáticas debemos asegurarnos de que los resultados muestran que el electrón está en *algún* lugar (es decir, ¡no ha desaparecido!) y esto se hace *normalizando* la función de onda a la unidad. Esto significa que la probabilidad de encontrar el electrón en algún lugar del espacio se considera 1. De forma matemática, la normalización se representa de la siguiente manera:

$$\int \psi^2\,d\tau = 1 \quad \text{o más correctamente} \quad \int \psi\psi^*\,d\tau = 1$$

y esto de hecho establece que la integral ($\int$) se extiende a todo el espacio ($d\tau$) y que la integral de ψ^2 (o $\psi\psi^*$) debe ser la unidad.

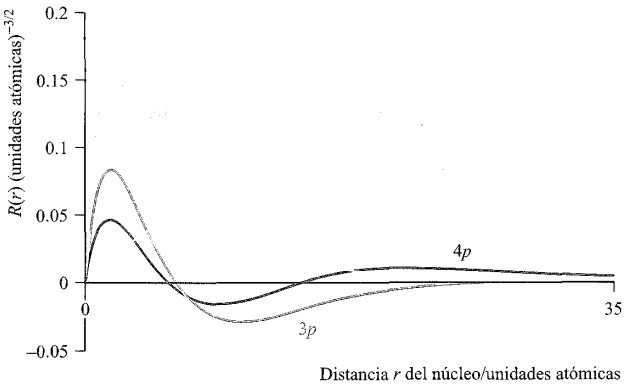


Fig. 1.6 Representaciones de la parte radial de la función de onda $R(r)$ frente a r para los orbitales atómicos $2p$, $3p$, $4p$ y $3d$; el núcleo está a $r = 0$.

La parte angular de la función de onda, $A(\theta, \phi)$

Vamos a considerar a continuación la parte angular de la función de onda, $A(\theta, \phi)$, para diferentes tipos de orbitales atómicos. Como ilustra la Tabla 1.2 para $n = 1$ y 2, dichas funciones son *independientes* del número cuántico principal. Además, para los orbitales s, $A(\theta, \phi)$ es independiente de los ángulos θ y ϕ y tiene un valor constante. Así un orbital s tiene simetría esférica alrededor del núcleo. Ya observamos anteriormente que un grupo de orbitales p está triplemente degenerado; por convenio se les designa por p_x, p_y, p_z. En la Tabla 1.2 vemos que la parte angular de la función de onda para p_z es independiente de ϕ; el orbital

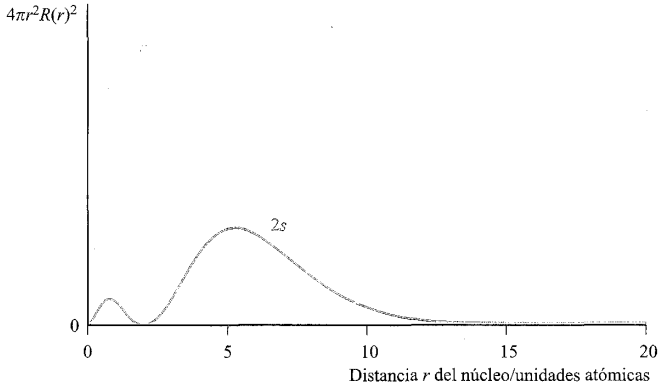


Fig. 1.7 Funciones de distribución radial, $4\pi r^2 R(r)^2$, para los orbitales atómicos $1s$, $2s$ y $3s$ del átomo de hidrógeno.

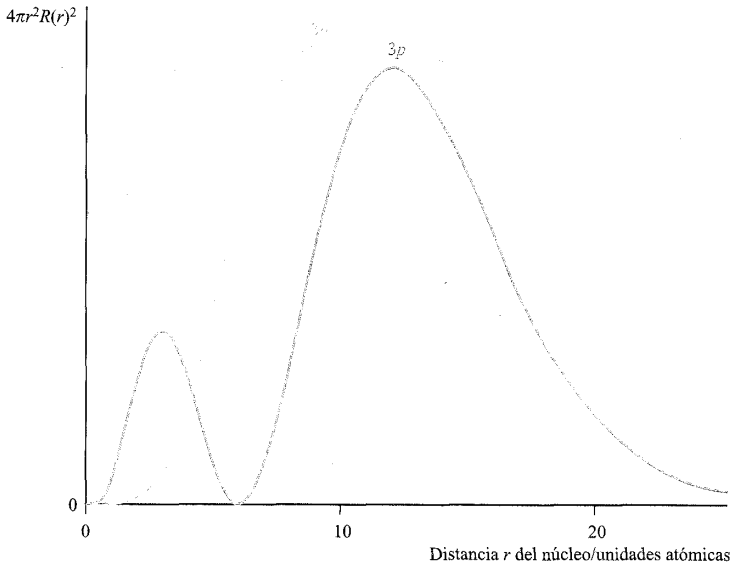


Fig. 1.8 Funciones de distribución radial, $4\pi r^2R(r)^2$, para los orbitales atómicos $3s$, $3p$ y $3d$ del átomo de hidrógeno.

puede representarse como dos esferas (en contacto en el origen)† cuyos centros están en el eje z. Para los orbitales p_x y p_y, $A(\theta, \phi)$ depende de ambos ángulos θ y ϕ; estos orbitales son análogos a p_z pero están orientados en la dirección de los ejes x e y.

Aunque no debemos perder de vista el hecho de que las funciones de onda tienen origen matemático, la mayoría de los químicos encuentran dichas funciones difíciles de visualizar y prefieren representaciones gráficas de los orbitales. Las superficies de contorno del orbital atómico s y de los tres orbitales p se muestran en la Figura 1.9. El color diferente de los *lóbulos* es importante. La superficie de contorno de un orbital s tiene una *fase* constante, es decir, la amplitud de la función de onda asociada con la superficie de contorno del orbital s tiene signo constante. Para un orbital p, hay *un* cambio de fase respecto a la superficie de contorno que tiene lugar en un *plano nodal* como se muestra para el orbital p_z en la Figura 1.9. La amplitud de una función de onda puede ser positiva o negativa; esto se indica utilizando los signos + y − o sombreando los lóbulos con un color diferente como en la Figura 1.9.

De la misma forma que la función $4\pi r^2R(r)^2$ representa la probabilidad de encontrar un electrón a una distancia r del núcleo, se utiliza una función que depende de $A(\theta, \phi)^2$ para representar la probabilidad en función de θ y ϕ. Para un orbital s elevar al cuadrado $A(\theta, \phi)$ no cambia la simetría esférica y la superficie de contorno para el orbital s, mostrada en la Figura 1.10, es similar a la de la Figura 1.9. Sin embargo para los orbitales p, pasar de $A(\theta, \phi)$ a $A(\theta, \phi)^2$ tiene el efecto de alargar los lóbulos como se ilustra en la Figura 1.10. Elevar al cuadrado $A(\theta, \phi)$ significa necesariamente que los signos (+ o −) desaparecen pero en la práctica los químicos a menudo indican la amplitud con un signo o con sombreado (como en la Figura 1.10) por la importancia de los signos de la función de onda en relación con su solapamiento en la formación del enlace (*véase*).

Por último, la Figura 1.11 muestra las superficies de contorno para cinco orbitales d hidrogenoides. No vamos a considerar la forma matemática de estas funciones de onda sino simplemente representar los orbitales de manera convencional. Cada orbital d posee *dos* planos nodales y, como ejercicio, se debería reconocer dónde están dichos planos para cada orbital. Los orbitales d se consideran con más detalle en los Capítulos 19 y 20 y los orbitales f en el Capítulo 24.

Energía de los orbitales en una especie hidrogenoide

Además de proporcionar información acerca de las funciones de onda, las soluciones de la ecuación de Schrödinger dan la energía de los orbitales, E (niveles de energía); la Ecuación 1.16 muestra la dependencia de E respecto al número cuántico principal para *especies hidrogenoides*.

$$E = -\frac{k}{n^2} \qquad k = \text{a constante} = 1.312 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (1.16)$$

Para cada valor de n hay solo un valor de energía y para *especies hidrogenoides* todos los orbitales atómicos con el mismo número cuántico principal (por ejemplo $3s$, $3p$ y $3d$) están degenerados.

Tamaño de los orbitales

Para un átomo determinado, un conjunto de orbitales con diferentes valores de n pero el mismo valor de l y m_l (por ejemplo

† Para recalcar que ϕ es una función continua, las superficies de contorno en las representaciones de orbitales se han extendido al núcleo pero, para los orbitales p, en sentido estricto esto no es así si estamos considerando ≈95% de la carga electrónica.

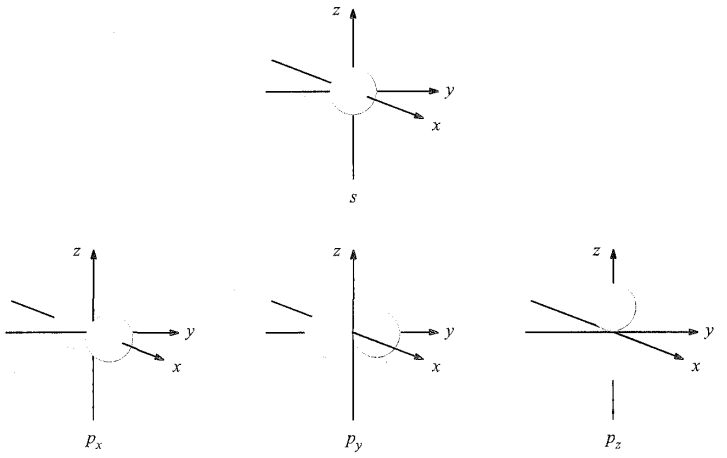


Fig. 1.9 Superficies de contorno para la parte angular de los orbitales atómicos $1s$ y $2p$ del átomo de hidrógeno. El plano nodal mostrado en gris para el orbital atómico $2p_z$ está en el plano xy.

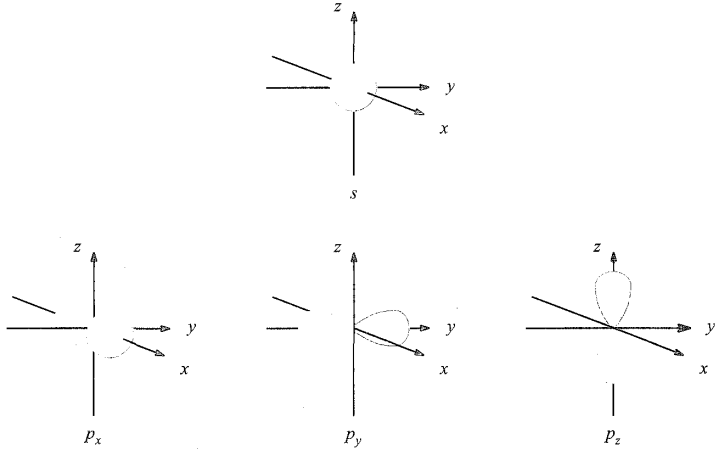


Fig. 1.10 Representación de un orbital s y de un grupo de tres orbitales atómicos p degenerados. Los lóbulos del orbital p_x son alargados como los de p_y y p_z pero están dirigidos a lo largo del eje que atraviesa el plano del papel.

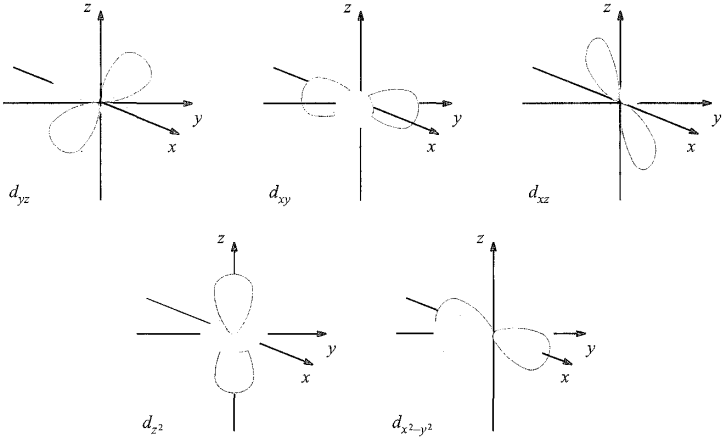


Fig. 1.11 Representación de un grupo de cinco orbitales atómicos d degenerados.

1*s*, 2*s*, 3*s*, 4*s*,...) difieren en su tamaño relativo (extensión espacial). Cuanto mayor es el valor de *n* más grande es el orbital, si bien esta relación no es lineal. Un aumento del tamaño también corresponde a que un orbital sea más *difuso*.

El número cuántico de espín y el número cuántico de espín magnético

Antes de colocar electrones en orbitales atómicos, tenemos que definir dos números cuánticos más. En el modelo clásico se considera que el electrón gira sobre sí mismo y tiene un *momento angular de espín* además de un momento angular orbital (*véase*). El *número cuántico de espín*, *s*, determina la magnitud del momento angular de espín de un electrón y tiene un valor de $\frac{1}{2}$. Ya que el momento angular es una magnitud vectorial debe tener dirección y esto viene determinado por el *número cuántico de espín magnético*, m_s, que tiene un valor de $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$.

Mientras que un orbital atómico está definido por un único grupo de *tres* números cuánticos, un electrón en un orbital atómico se define con un único grupo de *cuatro* números cuánticos: *n*, *l*, m_l y m_s. Como hay solo dos valores de m_s, un orbital puede acomodar solo dos electrones.

Un orbital está totalmente ocupado cuando contiene dos electrones con *espines antiparalelos* (↑↓); un electrón tiene un valor de $m_s = +\frac{1}{2}$ y el otro, $m_s = -\frac{1}{2}$

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 1.5 Momento angular, el número cuántico interno, *j*, y el acoplamiento espín-órbita

El valor de *l* determina no solo la forma de un orbital sino también la cantidad de momento angular orbital asociada con un electrón en ese orbital:

$$\text{Momento angular orbital} = [\sqrt{l(l+1)}]\,\frac{h}{2\pi}$$

El eje que atraviesa el núcleo y alrededor del cual se puede pensar que gira el electrón (considerado clásicamente) define la dirección del momento angular orbital. Éste origina un momento magnético cuya dirección tiene el mismo sentido que el vector angular y cuya magnitud es proporcional a la del vector. Un electrón en un orbital *s* ($l = 0$) no tiene momento angular orbital, un electrón en un orbital *p* ($l = 1$) tiene un momento angular $\sqrt{2}(h/2\pi)$, y así sucesivamente. El vector momento angular orbital tiene $(2l + 1)$ direcciones posibles en el espacio correspondientes a los posibles valores de m_l para un valor dado de *l*.

Nos interesa en particular el componente del vector momento angular en el eje *z*; éste tiene un valor diferente para cada una de las posibles orientaciones que puede adoptar dicho vector. La magnitud real del componente *z* viene dada por $m_l(h/2\pi)$. Así, para un electrón en un orbital *d* ($l = 2$), el momento angular orbital es $\sqrt{6}(h/2\pi)$ cuyo componente *z* puede tener valores de $+2(h/2\pi)$, $+(h/2\pi)$, 0, $-(h/2\pi)$ o $-2(h/2\pi)$. Los orbitales en una subcapa de un determinado *n* y *l* están, como hemos visto, degenerados. Sin embargo, si se coloca el átomo en un campo magnético esta degeneración desaparece. Si definimos de manera arbitraria la dirección del campo magnético como la del eje *z*, los electrones en los diferentes orbitales *d* van a interaccionar en diferente extensión con el campo magnético como consecuencia de los diferentes valores de los componentes *z* de su vector momento angular (y, por tanto, de su vector momento magnético orbital).

Un electrón tiene también momento angular de espín que puede considerarse que se origina en la rotación del electrón alrededor de sí mismo. Su magnitud viene dada por:

$$\text{Momento angular de espín} = [\sqrt{s(s+1)}]\,\frac{h}{2\pi}$$

donde *s* = número cuántico de espín (*véase* texto). El eje define la dirección del vector momento angular de espín pero, de nuevo, lo que nos interesa de manera particular es la orientación de este vector con respecto a la dirección *z*. El componente *z* viene dado por $m_s(h/2\pi)$; como m_s solo puede ser $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$, hay solo dos orientaciones posibles del vector momento angular de espín que originan componentes *z* de magnitud $+\frac{1}{2}(h/2\pi)$ y $-\frac{1}{2}(h/2\pi)$.

Para un electrón que posea momento angular orbital y de espín, el vector momento angular total es:

$$\text{Momento angular total} = [\sqrt{j(j+1)}]\,\frac{h}{2\pi}$$

donde *j* es el denominado número cuántico interno; *j* puede tener valores de $(l + s)$ o $(l - s)$, es decir, $l + \frac{1}{2}$ o $l - \frac{1}{2}$. (Cuando $l = 0$ y el electrón no tiene momento angular orbital, el momento angular total es $[\sqrt{s(s+1)}]\,\frac{h}{2\pi}$ porque $j = s$). El componente *z* del vector momento angular total es ahora $j(h/2\pi)$ y hay $(2j + 1)$ orientaciones posibles en el espacio.

Para un electrón en un orbital *ns* ($l = 0$), *j* solo puede ser $\frac{1}{2}$. Cuando el electrón es promovido a un orbital *np*, *j* puede ser $\frac{3}{2}$ o $\frac{1}{2}$ y las energías correspondientes a los diferentes valores de *j* no son exactamente iguales. En el espectro de emisión del sodio, por ejemplo, las transiciones desde los niveles $3p_{3/2}$ y $3p_{1/2}$ al nivel $3s_{1/2}$ corresponden por tanto a cantidades de energía ligeramente diferentes y este *acoplamiento espín-órbita* es el origen de la estructura doblete de la línea amarilla más intensa en el espectro del sodio atómico. La estructura fina de muchas otras líneas espectrales se origina de manera análoga, aunque el número que se observa realmente depende de la diferencia de energía entre estados que difieren solo en el valor de *j*, y del poder de resolución del espectrómetro. La diferencia de energía entre niveles para los cuales $\Delta j = 1$ (constante de acoplamiento espín-órbita, λ) aumenta con el número atómico del elemento en cuestión; por ejemplo, entre los niveles $np_{3/2}$ y $np_{1/2}$ para Li, Na y Cs es 0.23, 11.4 y 370 cm^{-1}, respectivamente.

Para información adicional: *véase* **Cuadro 20.6.**

Ejemplo resuelto 1.4 Números cuánticos: un electrón en un orbital atómico

Escribir dos posibles grupos de números cuánticos que describan un electrón en un orbital atómico 2*s*. ¿Cuál es la relevancia física de estos grupos característicos?

El orbital atómico 2*s* está definido por un grupo de números cuánticos $n = 2$, $l = 0$, $m_l = 0$.

Un electrón en un orbital atómico 2*s* puede tener uno de estos dos grupos de cuatro números cuánticos:

$$n = 2, \quad l = 0, \quad m_l = 0 \quad m_s = +\tfrac{1}{2}$$

o

$$n = 2, \quad l = 0, \quad m_l = 0, \quad m_s = -\tfrac{1}{2}$$

Si el orbital estuviese totalmente ocupado con dos electrones, un electrón tendría $m_s = +\frac{1}{2}$ y el otro $m_s = -\frac{1}{2}$, es decir, los dos electrones tendrían sus espines antiparalelos, estarían antiparalelos.

Ejercicios de autoevaluación

1. Escribir dos posibles grupos de números cuánticos para describir un electrón en un orbital atómico 3*s*.
[*Respuesta* $n = 3$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = +\frac{1}{2}$; $n = 3$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = -\frac{1}{2}$]

2. Si un electrón tiene números cuánticos $n = 2$, $l = 1$, $m_l = -1$ y $m_s = +\frac{1}{2}$, ¿qué tipo de orbital atómico ocupa?
[*Respuesta* 2*p*]

3. Un electrón tiene números cuánticos $n = 4$, $l = 1$, $m_l = 0$ y $m_s = +\frac{1}{2}$, ¿El electrón está en un orbital atómico 4*s*, 4*p* o 4*d*?
[*Respuesta* 4*p*]

4. Escribir un grupo de números cuánticos que describa un electrón en un orbital atómico 5*s*. ¿En qué difiere dicho grupo de números cuánticos si se describe el segundo electrón en el mismo orbital?
[*Respuesta* $n = 5$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = +\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$]

El estado fundamental del átomo de hidrógeno

Hasta ahora nos hemos centrado en los orbitales atómicos del hidrógeno y hemos hablado de la probabilidad de encontrar un electrón en diferentes orbitales atómicos. El estado más favorable (estable) energéticamente del átomo de hidrógeno es su *estado fundamental* en el cual el único electrón ocupa el orbital atómico 1*s* (energía más baja). El electrón puede ser promovido a orbitales de energía más elevada (*véase*) para dar *estados excitados*.

La notación para la configuración electrónica de un átomo de H en el estado fundamental es $1s^1$, que significa que un electrón ocupa el orbital atómico 1*s*.

1.7 Átomos polielectrónicos

El átomo de helio: dos electrones

Las secciones anteriores se han dedicado a especies hidrogenoides que contienen un electrón, cuya energía depende solo de n (Ecuación 1.16); los espectros atómicos de tales especies contienen solo algunas líneas asociadas con cambios del valor de n (Figura 1.3). *Solo* para dichas especies se ha resuelto la ecuación de Schrödinger de manera exacta.

El siguiente átomo más sencillo es el He ($Z = 2$) y, para sus dos electrones, hay que considerar tres interacciones electrostáticas:

- atracción entre el electrón (1) y el núcleo;
- atracción entre el electrón (2) y el núcleo;
- repulsión entre los electrones (1) y (2).

La interacción *neta* va a determinar la energía del sistema.

En el estado fundamental del átomo de He, dos electrones con $m_s = +\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$ ocupan el orbital 1*s*, es decir, la configuración electrónica es $1s^2$. Para todos los átomos, excepto las especies hidrogenoides, los orbitales con el mismo número cuántico principal pero distinto l *no* están degenerados. Si uno de los electrones $1s^2$ pasa a un orbital con $n = 2$, la energía del sistema depende de si el electrón va a un orbital atómico 2*s* o 2*p*, porque cada situación da lugar a diferentes interacciones electrostáticas que afectan a los dos electrones y al núcleo. Sin embargo, no hay diferencia de energía entre los tres orbitales atómicos 2*p*. Si la promoción es a un orbital con $n = 3$, se requerirá diferente cantidad de energía según estén involucrados los orbitales 3*s*, 3*p* o 3*d*, si bien no hay diferencia de energía entre los tres orbitales atómicos 3*p* o entre los cinco orbitales atómicos 3*d*. El espectro de emisión del He se origina cuando los electrones vuelven a estados de energía más bajos o al estado fundamental y, por consiguiente, el espectro contiene más líneas que el del H atómico.

En cuanto a obtener funciones de onda y energías para los orbitales atómicos del He, no ha sido posible resolver la ecuación de Schrödinger con exactitud y se dispone solo de soluciones aproximadas. Para átomos que contienen más de dos electrones es todavía más difícil obtener soluciones precisas a la ecuación de ondas.

En un *átomo polielectrónico* los orbitales con el mismo valor de n pero diferentes valores de l *no* están degenerados.

Configuraciones electrónicas en el estado fundamental: datos experimentales

Consideremos ahora las configuraciones electrónicas en el estado fundamental de átomos aislados de todos los elementos (Tabla 1.3). Se trata de datos experimentales y casi siempre se han obtenido analizando espectros atómicos. La mayor parte de los

espectros atómicos son demasiado complejos para estudiarlos aquí así que damos por válida su interpretación.

Ya hemos visto que las configuraciones electrónicas en el estado fundamental de H y He son $1s^1$ y $1s^2$, respectivamente. El orbital atómico $1s$ está totalmente ocupado en el He y su configuración con frecuencia se escribe [He]. En los dos elementos siguientes, Li y Be, los electrones van al orbital $2s$ y después, del B al Ne, se ocupan los orbitales $2p$ para dar configuraciones electrónicas [He]$2s^2 2p^m$ ($m = 1 - 6$). Cuando $m = 6$, el nivel de energía (o *capa*) con $n = 2$ está totalmente ocupado y la configuración para Ne puede escribirse [Ne]. El llenado de los orbitales atómicos $3s$ y $3p$ tiene lugar en una secuencia análoga desde Na hasta Ar, el último elemento de la serie, que tiene una configuración electrónica [Ne]$3s^2 3p^6$ o [Ar].

Con K y Ca los siguientes electrones van al orbital $4s$ y el Ca tiene la configuración electrónica [Ar]$4s^2$. En este punto el patrón cambia. En primera aproximación, los 10 electrones para los 10 elementos siguientes (Sc a Zn) se incorporan a los orbitales $3d$, dando al Zn la configuración electrónica $4s^2 3d^{10}$. Hay algunas irregularidades (*véase*) a las que volveremos más adelante. Del Ga al Kr se llenan los orbitales $4p$ siendo la configuración electrónica para Kr [Ar]$4s^2 3d^{10} 4p^6$ o [Kr].

Desde el Rb al Xe, la secuencia general de llenado de los orbitales es la misma que desde el K al Kr aunque de nuevo hay irregularidades en la distribución de los electrones entre los orbitales atómicos s y d (*véase*).

Del Cs al Rn, los electrones van a orbitales f por primera vez; Cs, Ba y La tienen configuraciones análogas a las de Rb, Sr e Y, pero después de esto las configuraciones cambian al empezar la secuencia de los elementos *lantánidos* (*véase*). El cerio tiene la configuración [Xe]$4f^1 6s^2 5d^1$ y el llenado de los siete orbitales $4f$ sigue hasta que se alcanza una configuración electrónica de [Xe]$4f^{14} 6s^2 5d^1$ para Lu. La Tabla 1.3 muestra que el orbital $5d$ normalmente no está ocupado en un elemento lantánido. Después del Lu, los electrones siguientes ocupan los orbitales $5d$ que quedan (Hf a Hg) y a continuación, los orbitales $6p$ hasta el Rn que tiene la configuración [Xe]$4f^{14} 6s^2 5d^{10} 6p^6$ o [Rn]. La Tabla 1.3 muestra algunas irregularidades a lo largo de las series de elementos del bloque d.

Para los restantes elementos de la Tabla 1.3 comenzando por el francio (Fr), el llenado de los orbitales sigue una secuencia similar a la del Cs pero la secuencia está incompleta y algunos de los elementos más pesados son demasiado inestables para poder realizar estudios detallados. Los metales desde el Th al Lr son los elementos *actínidos* y, al estudiar su química, el Ac se considera generalmente con los actínidos (*véase*).

Si se observa detalladamente la Tabla 1.3 resulta obvio que no hay ni una secuencia que represente con precisión la ocupación de los diferentes grupos de orbitales al aumentar el número atómico. La siguiente secuencia es *aproximadamente* válida para las energías relativas (la más baja, primero) de los orbitales en *átomos neutros*:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p$$
$$< 6s < 5d \approx 4f < 6p < 7s < 6d \approx 5f$$

Las energías de los diferentes orbitales están próximas para valores elevados de n y su energía relativa pueden cambiar de manera apreciable al formar un ion (*véase*).

Penetración y apantallamiento

Aunque no es posible calcular cómo depende la energía de los orbitales con el número atómico con el grado de precisión requerido para estar en concordancia con todas las configuraciones electrónicas recogidas en la Tabla 1.3, se puede obtener información útil considerando los diferentes *efectos de apantallamiento* que los electrones en diferentes orbitales atómicos tienen entre sí. La Figura 1.12 muestra la función de distribución radial para los orbitales atómicos $1s$, $2s$ y $2p$ del átomo de H. (Una aproximación común consiste en considerar funciones de onda hidrogenoides para átomos polielectrónicos). Aunque los valores de $4\pi r^2 R(r)^2$ para el orbital $1s$ son mucho mayores que para los orbitales $2s$ y $2p$ a distancias relativamente cercanas al núcleo, los valores para los orbitales $2s$ y $2p$ son todavía significativos. Decimos que los orbitales atómicos $2s$ y $2p$ *penetran* el orbital atómico $1s$; los cálculos muestran que el orbital atómico $2s$ es más penetrante que el orbital $2p$.

Vamos a considerar ahora la disposición de los electrones en el Li ($Z = 3$). En el estado fundamental, el orbital atómico $1s$ está totalmente ocupado y el tercer electrón podría ocupar un orbital $2s$ o $2p$. ¿Qué disposición tendrá menor energía? Un electrón en un orbital $2s$ o $2p$ experimenta la *carga efectiva*, Z_{ef}, de un núcleo parcialmente *protegido* por los electrones $1s$. Ya que el orbital $2p$ penetra el orbital $1s$ menos que el orbital $2s$, un electrón $2p$ está más apantallado que un electrón $2s$. Por tanto, la ocupación del orbital atómico $2s$ da un sistema de menor energía que la del $2p$. Aunque deberíamos considerar la energía de los *electrones* en los orbitales atómicos, por lo general se piensa en términos de energía de los orbitales: $E(2s) < E(2p)$. Argumentos similares conducen a la secuencia $E(3s) < E(3p) <$ $< E(3d)$ y $E(4s) < E(4p) < E(4d) < E(4f)$. Cuando pasamos a átomos de elementos de mayor número atómico, la diferencia de energía entre orbitales con el mismo valor de n se hace más pequeña, la validez de suponer funciones de onda hidrogenoides se hace más dudosa y las predicciones de los estados fundamentales, menos fiables. El tratamiento anterior también ignora las interacciones electrón-electrón dentro de una misma capa atómica.

En el Cuadro 1.6 se describe un conjunto de reglas empíricas (reglas de Slater) para estimar la carga nuclear efectiva que experimentan los electrones en diferentes orbitales atómicos.

1.8 La tabla periódica

En 1869 y 1870 respectivamente, Dmitri Mendeléev y Lothar Meyer propusieron que *las propiedades de los elementos pueden ser representadas como funciones periódicas de sus pesos atómicos* y plasmaron sus ideas en forma de *tabla periódica*. Al ir descubriéndose nuevos elementos, la forma original de la tabla

Tabla 1.3 Configuraciones electrónicas en el estado fundamental de los elementos hasta $Z = 103$.

Número atómico	Elemento	Configuración electrónica en el estado fundamental	Número atómico	Elemento	Configuración electrónica en el estado fundamental
1	H	$1s^1$	53	I	$[Kr]5s^24d^{10}5p^5$
2	He	$1s^2 = [He]$	54	Xe	$[Kr]5s^24d^{10}5p^6 = [Xe]$
3	Li	$[He]2s^1$	55	Cs	$[Xe]6s^1$
4	Be	$[He]2s^2$	56	Ba	$[Xe]6s^2$
5	B	$[He]2s^22p^1$	57	La	$[Xe]6s^25d^1$
6	C	$[He]2s^22p^2$	58	Ce	$[Xe]4f^16s^25d^1$
7	N	$[He]2s^22p^3$	59	Pr	$[Xe]4f^36s^2$
8	O	$[He]2s^22p^4$	60	Nd	$[Xe]4f^46s^2$
9	F	$[He]2s^22p^5$	61	Pm	$[Xe]4f^56s^2$
10	Ne	$[He]2s^22p^6 = [Ne]$	62	Sm	$[Xe]4f^66s^2$
11	Na	$[Ne]3s^1$	63	Eu	$[Xe]4f^76s^2$
12	Mg	$[Ne]3s^2$	64	Gd	$[Xe]4f^76s^25d^1$
13	Al	$[Ne]3s^23p^1$	65	Tb	$[Xe]4f^96s^2$
14	Si	$[Ne]3s^23p^2$	66	Dy	$[Xe]4f^{10}6s^2$
15	P	$[Ne]3s^23p^3$	67	Ho	$[Xe]4f^{11}6s^2$
16	S	$[Ne]3s^23p^4$	68	Er	$[Xe]4f^{12}6s^2$
17	Cl	$[Ne]3s^23p^5$	69	Tm	$[Xe]4f^{13}6s^2$
18	Ar	$[Ne]3s^23p^6 = [Ar]$	70	Yb	$[Xe]4f^{14}6s^2$
19	K	$[Ar]4s^1$	71	Lu	$[Xe]4f^{14}6s^25d^1$
20	Ca	$[Ar]4s^2$	72	Hf	$[Xe]4f^{14}6s^25d^2$
21	Sc	$[Ar]4s^23d^1$	73	Ta	$[Xe]4f^{14}6s^25d^3$
22	Ti	$[Ar]4s^23d^2$	74	W	$[Xe]4f^{14}6s^25d^4$
23	V	$[Ar]4s^23d^3$	75	Re	$[Xe]4f^{14}6s^25d^5$
24	Cr	$[Ar]4s^13d^5$	76	Os	$[Xe]4f^{14}6s^25d^6$
25	Mn	$[Ar]4s^23d^5$	77	Ir	$[Xe]4f^{14}6s^25d^7$
26	Fe	$[Ar]4s^23d^6$	78	Pt	$[Xe]4f^{14}6s^15d^9$
27	Co	$[Ar]4s^23d^7$	79	Au	$[Xe]4f^{14}6s^15d^{10}$
28	Ni	$[Ar]4s^23d^8$	80	Hg	$[Xe]4f^{14}6s^25d^{10}$
29	Cu	$[Ar]4s^13d^{10}$	81	Tl	$[Xe]4f^{14}6s^25d^{10}6p^1$
30	Zn	$[Ar]4s^23d^{10}$	82	Pb	$[Xe]4f^{14}6s^25d^{10}6p^2$
31	Ga	$[Ar]4s^23d^{10}4p^1$	83	Bi	$[Xe]4f^{14}6s^25d^{10}6p^3$
32	Ge	$[Ar]4s^23d^{10}4p^2$	84	Po	$[Xe]4f^{14}6s^25d^{10}6p^4$
33	As	$[Ar]4s^23d^{10}4p^3$	85	At	$[Xe]4f^{14}6s^25d^{10}6p^5$
34	Se	$[Ar]4s^23d^{10}4p^4$	86	Rn	$[Xe]4f^{14}6s^25d^{10}6p^6 = [Rn]$
35	Br	$[Ar]4s^23d^{10}4p^5$	87	Fr	$[Rn]7s^1$
36	Kr	$[Ar]4s^23d^{10}4p^6 = [Kr]$	88	Ra	$[Rn]7s^2$
37	Rb	$[Kr]5s^1$	89	Ac	$[Rn]6d^17s^2$
38	Sr	$[Kr]5s^2$	90	Th	$[Rn]6d^27s^2$
39	Y	$[Kr]5s^24d^1$	91	Pa	$[Rn]5f^27s^26d^1$
40	Zr	$[Kr]5s^24d^2$	92	U	$[Rn]5f^37s^26d^1$
41	Nb	$[Kr]5s^14d^4$	93	Np	$[Rn]5f^47s^26d^1$
42	Mo	$[Kr]5s^14d^5$	94	Pu	$[Rn]5f^67s^2$
43	Tc	$[Kr]5s^24d^5$	95	Am	$[Rn]5f^77s^2$
44	Ru	$[Kr]5s^14d^7$	96	Cm	$[Rn]5f^77s^26d^1$
45	Rh	$[Kr]5s^14d^8$	97	Bk	$[Rn]5f^97s^2$
46	Pd	$[Kr]5s^04d^{10}$	98	Cf	$[Rn]5f^{10}7s^2$
47	Ag	$[Kr]5s^14d^{10}$	99	Es	$[Rn]5f^{11}7s^2$
48	Cd	$[Kr]5s^24d^{10}$	100	Fm	$[Rn]5f^{12}7s^2$
49	In	$[Kr]5s^24d^{10}5p^1$	101	Md	$[Rn]5f^{13}7s^2$
50	Sn	$[Kr]5s^24d^{10}5p^2$	102	No	$[Rn]5f^{14}7s^2$
51	Sb	$[Kr]5s^24d^{10}5p^3$	103	Lr	$[Rn]5f^{14}7s^26d^1$
52	Te	$[Kr]5s^24d^{10}5p^4$			

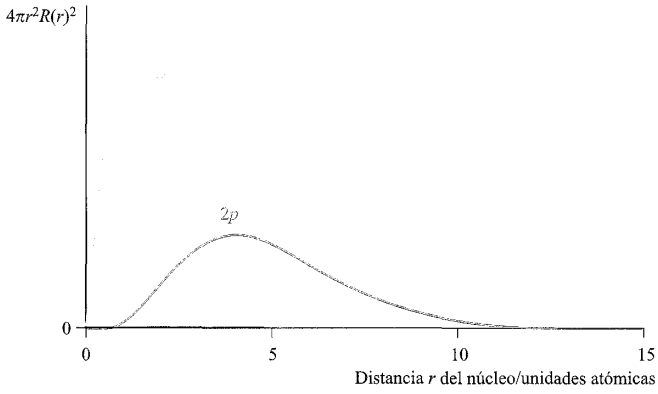


Fig. 1.12 Funciones de distribución radial $4\pi r^2 R(r)^2$ para los orbitales atómicos 1*s*, 2*s* y 2*p* del átomo de hidrógeno.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 1.6 Carga nuclear efectiva y reglas de Slater

Reglas de Slater

La carga nuclear efectiva, Z_{ef}, que experimentan los electrones en diferentes orbitales atómicos puede estimarse utilizando las *reglas de Slater*. Estas reglas se basan en datos experimentales para las energías de promoción y de ionización; Z_{ef} viene determinada por la ecuación:

$$Z_{ef} = Z - S$$

donde Z = carga nuclear, Z_{ef} = carga nuclear efectiva, S = constante de apantallamiento.

Los valores de S pueden estimarse de la manera siguiente:

1. Se escribe la configuración electrónica del elemento en el siguiente orden y agrupamiento: (1*s*), (2*s*, 2*p*), (3*s*, 3*p*), (3*d*), (4*s*, 4*p*), (4*d*), (4*f*), (5*s*, 5*p*), etc.
2. Los electrones que se encuentren en un grupo superior de esta secuencia al del electrón que se considera, no contribuyen a S.
3. Si se considera un electrón determinado en un orbital *ns* o *np*:
   (i) Cada uno de los demás electrones en el grupo (*ns*, *np*) contribuye con $S = 0.35$.
   (ii) Cada uno de los electrones de la capa $(n - 1)$ contribuye con $S = 0.85$.
   (iii) Cada uno de los electrones de las capas inferiores $(n - 2)$ contribuye con $S = 1.00$.
4. Si se considera un electrón determinado en un orbital *nd* o *nf*:
   (i) Cada uno de los demás electrones en el grupo (*nd*, *nf*) contribuye con $S = 0.35$.
   (ii) Cada uno de los electrones en un grupo más bajo que el considerado contribuye con $S = 1.00$.

Ejemplo de cómo aplicar las reglas de Slater

Pregunta: Confirmar que la configuración electrónica obtenida experimentalmente para el K, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, es más estable energéticamente que la configuración $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$.

Para el K, $Z = 19$.

Aplicando las reglas de Slater, la carga nuclear efectiva que experimenta el electrón 4*s* para la configuración $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ es:

$$\begin{aligned} Z_{ef} &= Z - S \\ &= 19 - [(8 \times 0.85) + (10 \times 1.00)] \\ &= 2.20 \end{aligned}$$

La carga nuclear efectiva que experimenta el electrón 3*d* para la configuración $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$ es:

$$\begin{aligned} Z_{ef} &= Z - S \\ &= 19 - (18 \times 1.00) \\ &= 1.00 \end{aligned}$$

Así, un electrón en el orbital atómico 4*s* (más que en el 3*d*) está bajo la influencia de una carga efectiva mayor y en el estado fundamental del potasio es el orbital atómico 4*s* el que está ocupado.

Valores de Z_{ef}: Slater *versus* Clementi y Raimondi

Las reglas de Slater se han utilizado para estimar valores de energía de ionización, radio iónico y electronegatividad. Clementi y Raimondi han realizado cálculos más precisos de la carga nuclear efectiva utilizando el método del *campo autoconsistente* (SCF) que indican valores mucho más elevados de Z_{ef} para los electrones *d*. No obstante, la sencillez de la aproximación de Slater hace que éste sea un método atractivo para estimaciones de Z_{ef} «de andar por casa».

►

Ejercicios de autoevaluación

1. Mostrar que las reglas de Slater dan un valor de $Z_{ef} = 1.95$ para un electrón $2s$ en un átomo de Be.
2. Mostrar que las reglas de Slater dan un valor de $Z_{ef} = 5.20$ para un electrón $2p$ en un átomo de F.
3. Utilizar las reglas de Slater para estimar valores de Z_{ef} para (a) un electrón $4s$ y (b) un electrón $3d$ en un átomo de V.

[*Respuesta* (a) 3.30; (b) 4.30]

4. Utilizando la respuesta de la pregunta 3, explicar por qué la configuración en el estado fundamental de un ion V^+ es más probable que sea $3d^34s^1$ que $3d^24s^2$.

Bibliografía adicional

G. Wulfsberg (2000) *Inorganic Chemistry*, University Science Books, Sausalito, Ca – Contiene un tratamiento más completo de las reglas de Slater e ilustra su aplicación en especial a la evaluación de la electronegatividad.

	elementos del bloque *s*		elementos del bloque *d*										elementos del bloque *p*					
	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6	Grupo 7	Grupo 8	Grupo 9	Grupo 10	Grupo 11	Grupo 12	Grupo 13	Grupo 14	Grupo 15	Grupo 16	Grupo 17	Grupo 18
	1 H																	2 He
	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
	55 Cs	56 Ba	57–71 La–Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
	87 Fr	88 Ra	89–103 Ac–Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Uuu	112 Uub						

elementos del bloque *f*														
Lantánidos	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actínidos	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Fig. 1.13 Tabla periódica moderna en la cual los elementos están organizados por orden numérico según el número de protones (y electrones) que poseen. La división en *grupos* coloca los elementos con el mismo número de electrones de valencia en columnas verticales en la tabla. Por recomendación de la IUPAC los grupos se numeran del 1 al 18 (números arábigos). Los grupos verticales de tres elementos del bloque *d* se llaman *tríadas*. Las filas de la tabla periódica se denominan *periodos*. El primer periodo incluye H y He pero a veces nos referimos a la fila del Li al Ne como el primer periodo. De forma estricta, los lantánidos incluyen los 14 elementos Ce–Lu y los actínidos Th–Lr; sin embargo el uso común coloca el La con los lantánidos y el Ac con los actínidos (*véase* Capítulo 24).

periódica se ha ido modificando en gran medida y en la actualidad se admite que la *periodicidad* es consecuencia de la variación en las configuraciones electrónicas del estado fundamental. Una tabla periódica moderna (Figura 1.13) resalta los bloques de 2, 6, 10 y 14 elementos que resultan del llenado de los orbitales atómicos *s*, *p*, *d* y *f*, respectivamente. Una excepción es el He que, por su química, se coloca en un *grupo* con Ne, Ar, Kr, Xe y Rn. Una tabla periódica más detallada se proporciona en la parte interior de la portada del libro.

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) ha dado pautas[†] para nombrar los bloques y los grupos de los elementos de la tabla periódica. Resumiendo:

- los bloques de elementos se pueden designar utilizando las letras *s*, *p*, *d* o *f* (Figura 1.13);

[†] IUPAC: *Nomenclature of Inorganic Chemistry (Recommendations 1990)*, ed. G. J. Leigh, Blackwell Scientific Publications, Oxford.

Tabla 1.4 Nombres recomendados por la IUPAC para los grupos de elementos de la tabla periódica.

Número de grupo	Nombre recomendado
1	Metales alcalinos
2	Metales alcalinotérreos
15	Pnictógenos‡
16	Calcógenos
17	Halógenos
18	Gases nobles

‡Pendiente de ser aprobado por la IUPAC.

- los elementos (excepto H) de los grupos 1, 2 y 13-18 se denominan *elementos de los grupos principales*;
- a excepción del grupo 18, los dos primeros elementos de cada grupo principal se llaman *elementos típicos*;
- los elementos de los grupos 3-11 (es decir, los que tienen orbitales *d* parcialmente llenos) se denominan *elementos de transición*.

Obsérvese la distinción entre elemento de transición y elemento del bloque *d*. Los elementos de los grupos 3-12 inclusive se denominan en conjunto elementos del bloque *d* pero, según las reglas de la IUPAC, un metal de transición es un elemento cuyos átomos poseen una capa *d* incompleta o que origina un catión con una capa *d* incompleta. Así, los elementos del grupo 12 no se clasifican como elementos de transición. Los nombres colectivos para algunos de los grupos de elementos de la tabla periódica se dan en la Tabla 1.4.

1.9 El principio de *aufbau*

Configuraciones electrónicas en el estado fundamental

En las dos secciones anteriores hemos considerado configuraciones electrónicas experimentales y hemos visto que la organización de los elementos en la tabla periódica depende del número y la disposición de los electrones que posee cada elemento. Establecer la configuración electrónica en el estado fundamental de un átomo es la clave para comprender sus propiedades; vamos a tratar ahora del principio de *aufbau* (en alemán *aufbau* significa «construir») que se utiliza junto con las reglas de Hund y el principio de exclusión de Pauli para determinar las configuraciones electrónicas en el estado fundamental:

- Los orbitales se llenan por orden de energía, los de menor energía se llenan antes.
- Primera regla de Hund (denominada a menudo simplemente regla de Hund): en un grupo de orbitales degenerados, los electrones no pueden tener sus espines antiparalelos en un orbital hasta que *cada* orbital del grupo contiene un electrón; los electrones que ocupan en solitario orbitales en un grupo degenerado tienen espines paralelos, es decir, con el mismo valor de m_s.
- Principio de exclusión de Pauli: dos electrones del mismo átomo no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos n, l, m_l y m_s; de ahí se deduce que cada orbital puede acomodar un máximo de dos electrones con diferentes valores de m_s (espines diferentes = espines antiparalelos).

Ejemplo resuelto 1.5 Uso del principio de *aufbau*

Determinar (razonándolo) las configuraciones electrónicas en el estado fundamental de (a) Be ($Z = 4$) y (b) P ($Z = 15$).

El valor de Z nos da el número de electrones que hay que acomodar en los orbitales atómicos del estado fundamental del átomo.

Suponer el siguiente orden de orbitales atómicos (primero, el de menor energía): $1s < 2s < 2p < 3s < 3p$

(a) Be ($Z = 4$)

Dos electrones (con espines antiparalelos) se alojan en el orbital atómico de menor energía $1s$.

Los dos electrones siguientes (con espines antiparalelos) se alojan en el orbital atómico $2s$.

La configuración electrónica en el estado fundamental del Be es por tanto $1s^2 2s^2$.

(b) P ($Z = 15$)

Dos electrones (con espines antiparalelos) se alojan en el orbital atómico de menor energía $1s$.

Los dos electrones siguientes (con espines antiparalelos) se alojan en el orbital atómico $2s$.

Los seis electrones siguientes se alojan en los tres orbitales atómicos degenerados $2p$, dos electrones con espines antiparalelos por orbital.

Los dos electrones siguientes (con espines antiparalelos) se alojan en el orbital atómico $3s$.

Quedan tres electrones y aplicando la regla de Hund, éstos ocupan en solitario cada uno de los tres orbitales atómicos degenerados $3p$.

La configuración electrónica en el estado fundamental del P es por tanto $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

Ejercicios de autoevaluación

1. ¿Dónde se aplica, en el razonamiento anterior, el principio de exclusión de Pauli?
2. Los tres electrones de los orbitales atómicos $3p$ del P ¿poseen el mismo o diferentes valores del número cuántico de espín? [*Respuesta* El mismo; espines paralelos]
3. Demostrar, razonando, que la configuración electrónica en el estado fundamental del O ($Z = 8$) es $1s^2 2s^2 2p^4$.
4. Determinar, razonando, cuantos electrones desapareados hay en el estado fundamental del átomo de Al ($Z = 13$). [*Respuesta* 1]

Ejemplo resuelto 1.6 Las configuraciones electrónicas en el estado fundamental de los gases nobles

Los números atómicos de He, Ne, Ar y Kr son 2, 10, 18 y 36, respectivamente. Escribir las configuraciones electrónicas en el

estado fundamental de estos elementos y comentar sus similitudes o diferencias.

Aplicar el principio de *aufbau* utilizando la secuencia de energía de orbitales atómicos:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p$$

Las configuraciones electrónicas en el estado fundamental son:

He	$Z = 2$	$1s^2$
Ne	$Z = 10$	$1s^2 2s^2 2p^6$
Ar	$Z = 18$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Kr	$Z = 36$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$

Cada uno de los elementos Ne, Ar y Kr tiene una configuración electrónica en el estado fundamental ... ns^2np^6. El helio es la excepción, pero aún así posee un nivel cuántico lleno; ésta es una propiedad característica de un gas noble.

Ejercicios de autoevaluación

1. Los valores de Z para Li, Na, K y Rb son 3, 11, 19 y 37, respectivamente. Escribir sus configuraciones en el estado fundamental y comentar los resultados.
[*Respuesta* Todas tienen la forma $[X]ns^1$ donde X es un gas noble]

2. ¿En qué se parecen las configuraciones electrónicas en el estado fundamental de O, S y Se ($Z = 8$, 16, 34, respectivamente)? Dar otro elemento relacionado del mismo modo.
[*Respuesta* Todas tienen la forma $[X]ns^2np^4$ donde X es un gas noble; Te o Po]

3. Proporcionar dos elementos que tengan configuraciones electrónicas en el estado fundamental del tipo general $[X]ns^2np^1$.
[*Respuesta* Dos elementos cualesquiera del grupo 13]

Electrones de valencia y electrones internos

La configuración de los electrones más externos o *electrones de valencia* tiene una especial importancia. Estos electrones determinan las propiedades químicas de un elemento. Los electrones que ocupan los niveles cuánticos de menor energía se denominan *electrones internos*. Los electrones internos apantallan los electrones de valencia de la carga nuclear y, como resultado, los electrones de valencia experimentan solo la carga nuclear efectiva, Z_{ef}. Para un elemento de bajo número atómico, los electrones internos y los de valencia se reconocen fácilmente mirando la configuración electrónica en el estado fundamental. La del oxígeno es $1s^2 2s^2 2p^4$. Los electrones internos del oxígeno son los del orbital atómico 1*s*; los seis electrones con $n = 2$ son los electrones de valencia.

Representación esquemática de las configuraciones electrónicas

La notación que hemos utilizado para representar configuraciones electrónicas resulta práctica y es comúnmente adoptada pero a veces también es útil indicar las energías relativas de los electrones. La Figura 1.14 da un diagrama cualitativo de los niveles de energía que describen las configuraciones electrónicas en el estado fundamental de O y Si.

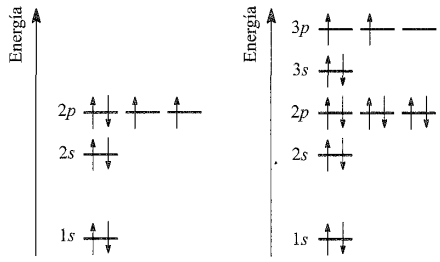


Fig. 1.14 Diagrama esquemático de las configuraciones electrónicas en el estado fundamental de O y Si. Aquí se muestran las configuraciones completas pero lo normal es indicar simplemente los electrones de valencia. Para el O, consiste en los niveles 2*s* y 2*p* y para el Si, los niveles 3*s* y 3*p*.

Ejemplo resuelto 1.7 Números cuánticos para los electrones

Confirmar que la configuración mostrada para el oxígeno en la Figura 1.14 es consistente con el hecho de que cada electrón posea un grupo característico de cuatro números cuánticos.

Cada orbital atómico se designa con un grupo de tres números cuánticos:

1*s*	$n = 1$	$l = 0$	$m_l = 0$
2*s*	$n = 2$	$l = 0$	$m_l = 0$
2*p*	$n = 2$	$l = 1$	$m_l = -1$
	$n = 2$	$l = 1$	$m_l = 0$
	$n = 2$	$l = 1$	$m_l = +1$

Si un orbital atómico contiene dos electrones, deben tener espines opuestos de manera que los grupos de números cuánticos para los dos electrones sean diferentes: por ejemplo, en el orbital atómico 1*s*:

un electrón tiene	$n = 1$	$l = 0$	$m_l = 0$	$m_s = +\frac{1}{2}$
el otro electrón tiene	$n = 1$	$l = 0$	$m_l = 0$	$m_s = -\frac{1}{2}$

[Esta discusión se amplía en el Cuadro 20.6.]

Ejercicios de autoevaluación

1. Demostrar que la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^1$ para el B corresponde a que cada electrón tiene un grupo característico de cuatro números cuánticos.

2. El estado fundamental del N es $1s^2 2s^2 2p^3$. Mostrar que cada electrón en el nivel 2*p* posee un grupo característico de cuatro números cuánticos.

3. Explicar por qué *no* es posible que el C tenga una configuración electrónica en el estado fundamental de $1s^2 2s^2 2p^2$ teniendo los dos electrones 2*p* antiparalelos.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 1.7 La relación entre ΔU y ΔH

La relación entre la variación de energía interna y la variación de entalpía del sistema para una reacción a una temperatura determinada viene dada por la ecuación:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

donde P es la presión y ΔV la variación de volumen. El término $P\Delta V$ corresponde al trabajo realizado; por ejemplo, al expandirse el sistema contra el exterior cuando se libera un gas en el transcurso de una reacción. En una reacción química a menudo la presión P corresponde a la presión atmosférica (1 atm = 101.300 Pa, o 1 bar = 10^5 Pa).

En general el trabajo realizado por o sobre el sistema es mucho más pequeño que la variación de entalpía, haciendo el término $P\Delta V$ despreciable con respecto a los valores de ΔU y ΔH. Así:

$$\Delta U(T\text{ K}) \approx \Delta H(T\text{ K})$$

Sin embargo, en la Sección 1.10 se consideran dos temperaturas diferentes y se establece que:

$$\Delta U(0\text{ K}) \approx \Delta H(298\text{ K})$$

Para calcular la variación de ΔH con la temperatura, aplicamos la ecuación de Kirchhoff en la que C_p = capacidad calorífica molar a presión constante:

$$\Delta C_P = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P$$

cuya forma integral (integrando entre los límites de temperatura 0 y 298 K) es:

$$\int_0^{298} \mathrm{d}(\Delta H) = \int_0^{298} \Delta C_p\,\mathrm{d}T$$

Integrando el lado izquierdo se obtiene:

$$\Delta H(298\text{ K}) - \Delta H(0\text{ K}) = \int_0^{298} \Delta C_p\,\mathrm{d}T$$

Consideremos la ionización de un átomo X:

$$\mathrm{X(g)} \rightarrow \mathrm{X^+(g)} + \mathrm{e^-(g)}$$

Si X, X^+ y e^- son todos gases ideales monoatómicos, entonces el valor de C_p para cada uno de ellos es $\frac{5}{2}R$ (donde R es la constante molar de los gases = 8.314×10^{-3} kJ K^{-1} mol^{-1}), obteniéndose para la reacción un valor de ΔC_p de $\frac{5}{2}$. Por lo tanto:

$$\begin{aligned}\Delta H(298\text{ K}) - \Delta H(0\text{ K}) &= \int_0^{298} \tfrac{5}{2}R\,\mathrm{d}T \\ &= \left(\frac{5 \times 8.314 \times 10^{-3}}{2}\right)[T]_0^{298} \\ &= 6.2\text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Un examen de los valores típicos de energías de ionización en el Apéndice 8 muestra que la corrección de esta magnitud tiene relativamente poca importancia.

1.10 Energía de ionización y afinidad electrónica

Energía de ionización

La energía de ionización del hidrógeno (Ecuaciones 1.9 y 1.10) se vio en la Sección 1.4; ya que el átomo de H tiene solo un electrón, no pueden tener lugar procesos de ionización adicionales. En átomos polielectrónicos, son posibles ionizaciones sucesivas.

La primera energía de ionización, EI_1, de un átomo es la variación de energía interna a 0 K, $\Delta U(0\text{ K})$, asociada a la pérdida del primer electrón de valencia (Ecuación 1.17); el cambio de energía se define para un proceso en *fase gas*. Las unidades son kJ mol^{-1} o electrón-voltios (eV)[†].

$$\mathrm{X(g)} \rightarrow \mathrm{X^+(g)} + \mathrm{e^-} \qquad (1.17)$$

Con frecuencia es necesario introducir energías de ionización en cálculos termoquímicos (por ejemplo, los ciclos de Born-Haber o de Hess) y es conveniente definir una *variación de entalpía* asociada, $\Delta H(298\text{ K})$. Como la diferencia entre $\Delta H(298\text{ K})$ y $\Delta U(0\text{ K})$ es muy pequeña (*véase*), se pueden utilizar los valores de EI en los ciclos termoquímicos mientras no se requieran respuestas muy exactas.

La primera energía de ionización (EI_1) de un átomo gaseoso es la variación de energía interna, ΔU a 0 K asociada con la pérdida del primer electrón de valencia:

$$\mathrm{X(g)} \rightarrow \mathrm{X^+(g)} + \mathrm{e^-}$$

Para ciclos termoquímicos se utiliza la *variación de entalpía* asociada, ΔH, a 298 K:

$$\Delta H(298\text{ K}) \approx \Delta U(0\text{ K})$$

La segunda energía de ionización, EI_2, de un átomo se refiere a la etapa 1.18; hay que observar que esto equivale a la primera ionización del ion X^+. La Ecuación 1.19 describe la etapa correspondiente a la tercera energía de ionización, EI_3, de X; las ionizaciones sucesivas se definen de manera similar:

$$\mathrm{X^+(g)} \rightarrow \mathrm{X^{2+}(g)} + \mathrm{e^-} \qquad (1.18)$$

$$\mathrm{X^{2+}(g)} \rightarrow \mathrm{X^{3+}(g)} + \mathrm{e^-} \qquad (1.19)$$

[†] Un electrón-voltio no es una unidad en el SI y tiene un valor de $\approx 1.60218 \times 10^{-19}$ J; para comparar las unidades eV y kJ mol^{-1} es necesario multiplicar por el número de Avogadro. 1 eV = 96.4853 $\approx$ 96.5 kJ mol^{-1}.

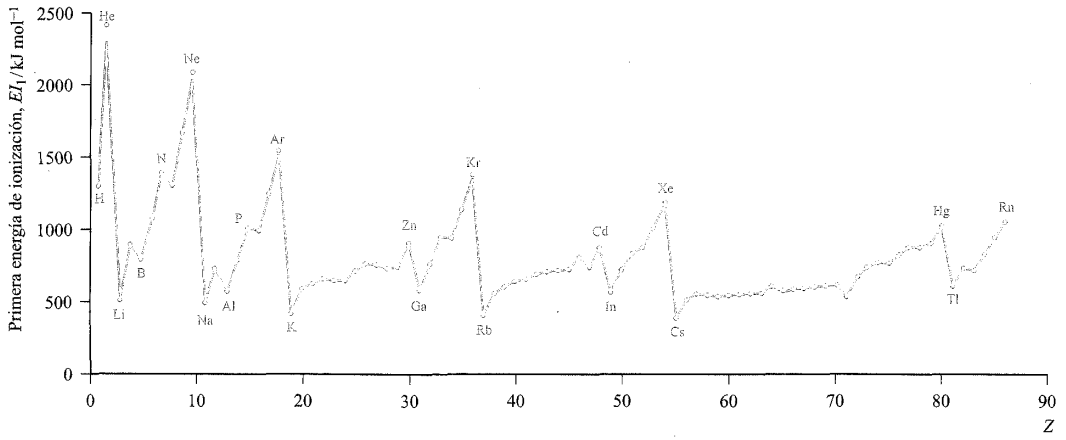


Fig. 1.13 Los valores de la primera energía de ionización de los elementos hasta el Rn.

Los valores de energías de ionización de los elementos se recogen en el Apéndice 8. La Figura 1.15 muestra la variación de EI_1 en función de Z. Son evidentes algunos patrones que se repiten y algunas características a observar son:

- los elevados valores de EI_1 asociados con los gases nobles;
- los valores muy pequeños de EI_1 asociados con los elementos del grupo 1;
- el aumento *generalizado* de los valores de EI_1 a lo largo de un periodo;
- la discontinuidad de los valores de EI_1 al pasar de un elemento del grupo 15 a su vecino del grupo 16;
- la disminución de los valores de EI_1 al pasar de un elemento del grupo 2 o del 12 a su vecino del grupo 13;
- los valores bastante parecidos de EI_1 para una serie *d* (fila determinada de elementos del bloque *d*).

Cada una de estas tendencias puede razonarse en términos de configuraciones electrónicas en el estado fundamental. Los gases nobles (excepto el He) poseen configuraciones ns^2np^6 que son particularmente estables (*véase*) y eliminar un electrón requiere una gran cantidad de energía. La ionización de un elemento del grupo 1 supone la pérdida de un electrón de un orbital *ns* ocupado por un solo electrón y el ion resultante X^+ posee una configuración de gas noble. El aumento *generalizado* de EI_1 a lo largo de un periodo determinado es una consecuencia del aumento de Z_{ef}. Un elemento del grupo 15 tiene una configuración electrónica en el estado fundamental ns^2np^3 y el nivel *np* está *semiocupado*. Hay una cierta estabilidad (*véase*) asociada con dichas configuraciones y es más difícil ionizar un elemento del grupo 15 que su vecino del grupo 16. Al pasar del Be (grupo 2) al B (grupo 13), hay un pronunciado descenso de EI_1 que puede atribuirse a la relativa estabilidad de la configuración de capa llena $2s^2$ comparada con la disposición $2s^22p^1$; del mismo modo al pasar del Zn (grupo 12) al Ga (grupo 13), hay que considerar la diferencia entre las configuraciones $4s^23d^{10}$ y $4s^23d^{10}4p^1$. Las tendencias relativas a los valores de EI_1 para elementos del bloque *d* se tratan en la Sección 19.3.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 1.8 Energías de intercambio o canje

A menudo se considera que las capas llenas o semillenas poseen una «especial estabilidad». Sin embargo, esto es engañoso y en realidad se debería tener en cuenta la *energía de intercambio* o energía de canje de una configuración dada. Esto solo se puede justificar con un tratamiento de mecánica cuántica avanzada pero podemos resumir la idea de la manera siguiente. Consideremos dos electrones en orbitales *diferentes*. La repulsión entre los electrones si tienen espines antiparalelos es mayor que si los tienen paralelos; por ejemplo, para una configuración p^2:

↑— ↓— —— *versus* ↑— ↑— ——

La diferencia de energía entre estas dos configuraciones es la *energía de intercambio*, E_{ex}, es decir, ésta es la estabilidad adicional que la configuración de la derecha tiene respecto a la de la izquierda.

La energía de intercambio total se expresa en función de K (el valor real de K depende del átomo o ion):

$$\text{Energía de intercambio} = \sum \frac{N(N-1)}{2} K$$

donde N = número de electrones con espines paralelos.

Para ampliar información, *véase*:

A. B. Blake (1981) *Journal of Chemical Education*, vol. 58, p. 393.
B. J. Duke (1978) *Education in Chemistry*, vol. 15, p. 186.
D. M. P. Mingos (1998) *Essential Trends in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, p. 14.

Afinidad electrónica

La primera afinidad electrónica (AE_1) es *menos* la variación de energía interna (Ecuación 1.20) para la ganancia de un electrón por un átomo en estado gaseoso (Ecuación 1.21). La segunda afinidad electrónica del átomo Y está definida por el proceso 1.22. Cada una de estas reacciones ocurre en fase gas.

$$AE = -\Delta U(0\ \text{K}) \tag{1.20}$$

$$\text{Y(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Y}^-\text{(g)} \tag{1.21}$$

$$\text{Y}^-\text{(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Y}^{2-}\text{(g)} \tag{1.22}$$

Como vimos para las energías de ionización, es conveniente definir una variación de entalpía, ΔH_{AE}, asociada con cada una de las reacciones 1.21 y 1.22. Aproximamos $\Delta H_{AE}(298\ \text{K})$ a $\Delta U_{AE}(0\ \text{K})$. En la Tabla 1.5 se dan valores seleccionados de estas variaciones de entalpía.

La primera afinidad electrónica, AE_1, de un átomo es *menos* la variación de energía interna a 0 K asociada con la ganancia de un electrón por un átomo en estado gaseoso:

$$\text{Y(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Y}^-\text{(g)}$$

Para ciclos termoquímicos, se utiliza la *variación de entalpía* asociada:

$$\Delta H_{EA}(298\ \text{K}) \approx \Delta U_{EA}(0\ \text{K}) = -EA$$

Tabla 1.5 *Variaciones de entalpía* $\Delta H_{AE}(298\ \text{K})$ aproximadas asociadas con la adquisición de un electrón por un átomo o un anión[‡].

Proceso	$\approx \Delta H_{AE}$/kJ mol^{-1}
$\text{H(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^-\text{(g)}$	−73
$\text{Li(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}^-\text{(g)}$	−60
$\text{Na(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}^-\text{(g)}$	−53
$\text{K(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{K}^-\text{(g)}$	−48
$\text{N(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{N}^-\text{(g)}$	≈0
$\text{P(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{P}^-\text{(g)}$	−72
$\text{O(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{O}^-\text{(g)}$	−141
$\text{O}^-\text{(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}\text{(g)}$	+798
$\text{S(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{S}^-\text{(g)}$	−201
$\text{S}^-\text{(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}\text{(g)}$	+640
$\text{F(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{F}^-\text{(g)}$	−328
$\text{Cl(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-\text{(g)}$	−349
$\text{Br(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Br}^-\text{(g)}$	−325
$\text{I(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{I}^-\text{(g)}$	−295

[‡] Las tablas de datos difieren según se den los valores de AE o de ΔH_{AE} y es muy importante fijarse en cuál se está utilizando.

La adición de un electrón a un *átomo* normalmente es exotérmica. Dos fuerzas electrostáticas se oponen entre sí: la repulsión entre los electrones de la capa de valencia y el electrón adicional y la atracción entre el núcleo y el electrón que llega. Por el contrario, las interacciones de *repulsión* son las que dominan cuando el electrón se añade a un *anión* y, en este caso, el proceso es endotérmico (Tabla 1.5).

Problemas de mitad del capítulo

Antes de continuar con la Sección 1.11, conviene revisar el material de la primera mitad del Capítulo 1 trabajando esta serie de problemas.

1. El cromo tiene cuatro isótopos, $^{50}_{24}\text{Cr}$, $^{52}_{24}\text{Cr}$, $^{53}_{24}\text{Cr}$ y $^{54}_{24}\text{Cr}$. ¿Cuántos electrones, protones y neutrones posee cada uno de los isótopos?

2. «El arsénico es monotópico». ¿Qué significa esta afirmación? Utilizando el Apéndice 5, escribir otros tres elementos que sean monotópicos.

3. Calcular las longitudes de onda correspondientes a la radiación electromagnética con frecuencias de (a) 3.0×10^{12} Hz, (b) 1.0×10^{18} Hz y (c) 5.0×10^{14} Hz. En relación con el Apéndice 4, asignar cada longitud de onda o frecuencia a un tipo particular de radiación (por ejemplo, microondas).

4. Decir cuales de las siguientes transiciones $n' \rightarrow n$ en el espectro de emisión del hidrógeno atómico pertenecen a la serie de Balmer, Lyman o Paschen: (a) $3 \rightarrow 1$; (b) $3 \rightarrow 2$; (c) $4 \rightarrow 3$; (d) $4 \rightarrow 2$; (e) $5 \rightarrow 1$.

5. Calcular la energía (en kJ por mol de fotones) de una transición espectroscópica cuya longitud de onda es 450 nm.

6. ¿Cómo se ve afectada (a) la energía y (b) el tamaño de un orbital atómico *ns* al aumentar *n*?

7. Escribir un grupo de números cuánticos que defina de forma exclusiva cada uno de los siguientes orbitales atómicos: (a) 6*s*, (b) cada uno de los cinco orbitales 4*d*.

8. ¿Poseen los tres orbitales atómicos 4*p* el mismo valor o un valor diferente de (a) el número cuántico principal, (b) el número cuántico orbital y (c) el número cuántico magnético? Escribir un grupo de números cuánticos para cada orbital atómico 4*p* para ilustrar la respuesta.

9. ¿Cuántos nodos radiales posee cada uno de los siguientes orbitales: (a) 2*s*; (b) 4*s*; (c) 3*p*; (d) 5*d*; (e) 1*s*; (f) 4*p*?

10. Comentar las diferencias entre la representación de $R(r)$ frente a r y $4\pi r^2 R(r)^2$ frente a r para cada uno de los siguientes orbitales atómicos de un átomo de H: (a) 1*s*; (b) 4*s*; (c) 3*p*.

11. Calcular la energía del orbital atómico 3*s* de un átomo de H. (*Pista*: *véase*). ¿La energía del orbital atómico 3*p* del hidrógeno es igual o diferente a la del orbital 3*s*?

12. Escribir los seis grupos de números cuánticos que describen los electrones de un conjunto de orbitales atómicos degenerados 5*p*. ¿Qué pares de grupos de números cuánticos se refieren a electrones con espines antiparalelos?

13. Para un átomo neutro, X, disponer los siguientes orbitales atómicos en un orden aproximado de energía relativa (no se dan todos los orbitales): 2*s*, 3*s*, 6*s*, 4*p*, 3*p*, 3*d*, 6*p*, 1*s*.

14. Utilizando los conceptos de apantallamiento y penetración explicar por qué una configuración en el estado fundamental de $1s^2 2s^1$ para un átomo de Li es preferida energéticamente a $1s^2 2p^1$.

15. Escribir para cada uno de los siguientes átomos una configuración electrónica en el estado fundamental e indicar qué electrones son internos y cuáles de valencia: (a) Na, (b) F, (c) N, (d) Sc.

16. Dibujar diagramas de energía (*véase*) para representar la configuración electrónica en el estado fundamental de los átomos del Problema 15.

17. Escribir la configuración electrónica en el estado fundamental del boro y dar un grupo de números cuánticos que defina de manera exclusiva cada electrón.

18. La configuración electrónica en el estado fundamental de un elemento del grupo 16 es del tipo $[X]ns^2np^4$ donde X es un elemento del grupo 18. ¿Cómo están dispuestos los cuatro electrones externos y qué reglas hay que utilizar para elaborar dicha disposición?

19. ¿Cómo se explica el hecho de que, aunque el potasio está detrás del argón en la tabla periódica, tiene una masa atómica relativa menor?

20. ¿Cuál es la prueba de que el principio de *aufbau* es solo aproximadamente válido?

1.11 Modelos de enlace: introducción

En las Secciones 1.11-1.13 se resumen las teorías de enlace de valencia (TEV) y de orbitales moleculares (TOM) para la formación del enlace homonuclear (*véase*) y se incluye la práctica para crear *estructuras de Lewis*. Para más detalles, al lector se le aconsejan los textos de primer curso recogidos al final del capítulo.

Una perspectiva histórica

Las bases para una teoría moderna del enlace químico fueron establecidas en 1916-1920 por G.N. Lewis e I. Langmuir que sugirieron que las especies iónicas se formaban por transferencia de electrones, mientras que el compartir electrones era importante en las moléculas covalentes. En algunos casos se ha propuesto que los electrones compartidos en un enlace los proporciona uno de los átomos pero que, una vez formado el enlace (a veces denominado *enlace coordinado*), es *indistinguible de un enlace covalente «normal»*.

En una especie *covalente* los electrones están compartidos por los átomos.
En una especie *iónica* se transfieren uno o más electrones entre los átomos para formar iones.

Como hemos visto, una visión moderna de la estructura atómica está basada en gran medida en la aplicación de la mecánica ondulatoria a los sistemas atómicos. Una visión moderna de la *estructura molecular* se basa en la aplicación de la mecánica ondulatoria a las moléculas; estos estudios proporcionan respuestas sobre cómo y por qué se combinan los átomos. Podemos escribir la ecuación de ondas de Schrödinger para describir el comportamiento de los electrones en las moléculas, pero solo puede resolverse de forma aproximada. Dos de tales métodos son el de enlace de valencia, desarrollado por Heitler y Pauling y el de orbitales moleculares propuesto por Hund y Mulliken:

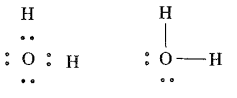
- La *teoría de enlace de valencia* (*TEV*) considera que la formación de una molécula se origina al acercarse los átomos completos que, cuando interaccionan retienen en gran medida su carácter original.
- La *teoría de orbitales moleculares* (*TOM*) asigna los electrones a los orbitales moleculares formados por el solapamiento (interacción) de los orbitales atómicos.

Aunque hay que estar familiarizado con ambas teorías, TEV y TOM, ocurre a menudo que una situación determinada se enfoca de manera más conveniente utilizando uno u otro de estos modelos. Comenzaremos por el método de Lewis, conceptualmente sencillo, para representar el enlace en moléculas covalentes.

Estructuras de Lewis

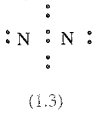
Lewis proporcionó un método sencillo pero útil para describir la disposición de los electrones de valencia en las moléculas. El método utiliza puntos (o puntos y cruces) para representar el número de *electrones de valencia* y los núcleos se indican con los símbolos de los elementos. Una premisa básica de la teoría es que los electrones en una molécula deben estar por pares; la presencia de un electrón solitario (impar) indica que la especie es un *radical*.

El diagrama **1.1** muestra la estructura de Lewis para H_2O con los enlaces O–H designados por pares de puntos (electrones); una representación alternativa se da en la estructura **1.2** donde cada línea significa *un par* de electrones, es decir, un *enlace covalente sencillo*. Los pares de electrones de valencia que no están involucrados en el enlace son los *pares libres*.

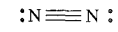


(1.1) (1.2)

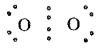
La estructura de Lewis para N_2 muestra que el enlace N–N está formado por tres pares de electrones y es un *enlace triple* (estructuras **1.3** y **1.4**). Cada átomo de N tiene un par de electrones libres. Las estructuras de Lewis **1.5 y 1.6** para O_2 indican la presencia de un *enlace doble*, cada átomo de O lleva dos pares de electrones solitarios.



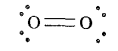
(1.3)



(1.4)



(1.5)



(1.6)

Las estructuras de Lewis proporcionan la conectividad de un átomo en una molécula, el orden de enlace y el número de pares libres y esto puede utilizarse para obtener estructuras por medio del modelo de la repulsión entre los pares de electrones de la capa de valencia (*véase*).

1.12 Moléculas diatómicas homonucleares: teoría de enlace de valencia (TEV)

Usos del término homonuclear

La palabra *homonuclear* se utiliza de dos formas:

- Un *enlace covalente homonuclear* es el que se forma entre dos átomos del mismo elemento; por ejemplo, el enlace H–H en H_2, el enlace O=O en O_2 y el enlace O–O en H_2O_2 (Figura 1.16).
- Una *molécula homonuclear* contiene un solo elemento. Moléculas diatómicas homonucleares son H_2, N_2 y F_2; triatómicas homonucleares incluyen O_3 (ozono) y ejemplos de moléculas homonucleares más grandes son P_4, S_8 y C_{60}.

Distancia de enlace covalente, radio covalente y radio de van der Waals

Necesitamos tres definiciones antes de estudiar el enlace covalente.

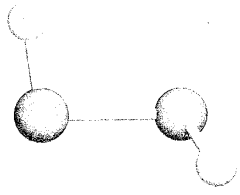


Fig. 1.16 La estructura del peróxido de hidrógeno, H_2O_2; los átomos de O se muestran en rojo.

La longitud de un enlace covalente (*distancia de enlace*), *d*, es la *separación internuclear* y puede determinarse experimentalmente por espectroscopía de microondas o métodos de difracción (rayos X, neutrones o difracción de electrones). Es conveniente definir el radio covalente, r_{cov}, de un átomo: para un átomo X, r_{cov} es la mitad de la longitud del enlace covalente de un enlace *sencillo* homonuclear X–X. De esta manera, r_{cov}(S) puede determinarse a partir de la estructura de S_8 (Figura 1.1c) en estado sólido determinada por difracción de rayos X o, mejor todavía, promediando los valores de las distancias de los enlaces sencillos S–S correspondientes a todos los alótropos del azufre.

Para un átomo X, el valor del *radio covalente* de un enlace sencillo, r_{cov}, es la mitad de la separación internuclear en un enlace sencillo homonuclear X–X.

Las formas α y β del azufre (azufre rómbico y monoclínico, respectivamente) cristalizan con las moléculas de S_8 apiladas en una disposición regular; El empaquetamiento en la forma α (densidad = 2.07 g cm^{-3}) es más eficiente que el de la forma β (densidad = 1.94 g cm^{-3}). Las fuerzas de van der Waals actúan entre las moléculas y la mitad de la distancia para la situación de mayor proximidad entre dos átomos de azufre que pertenecen a *diferentes* anillos S_8 se define como el radio de van der Waals, r_v, del azufre. La debilidad del enlace queda patente por el hecho de que el S_8 se evapora, reteniendo la estructura cíclica, sin absorber mucha energía. El radio de van der Waals de un elemento es necesariamente mayor que su radio covalente; por ejemplo, r_v y r_{cov} para el S son 185 y 103 pm respectivamente. Las fuerzas de van der Waals engloban las interacciones de dispersión y las dipolo-dipolo; las fuerzas de dispersión se discuten al final de la Sección 5.13 y los momentos dipolares en la Sección 1.16. En el se dan valores de r_v y r_{cov}.

El *radio de van der Waals*, r_v, de un átomo X es la mitad de la distancia a la que hay una mayor proximidad entre dos átomos X no enlazados.

El modelo de enlace de valencia (TEV) para el enlace en H_2

La teoría de enlace de valencia considera las interacciones entre átomos separados al ir acercándose para formar moléculas. Empezaremos considerando la formación de H_2 a partir de dos átomos de H cuyos núcleos designaremos por H_A y H_B y los electrones por 1 y 2, respectivamente. Cuando los átomos están tan lejos el uno del otro que no hay interacción entre ellos, el electrón 1 está asociado exclusivamente a H_A mientras que el electrón 2 reside en el núcleo H_B. Describamos este estado mediante la función de onda ψ_1.

Cuando los átomos de H están juntos, no podemos decir qué electrón está asociado con qué núcleo ya que, aunque les *hemos* puesto etiquetas, los dos núcleos son realmente indistinguibles como lo son los dos electrones. Describamos este estado mediante la función de onda ψ_2.

La Ecuación 1.23 da una descripción global de la molécula H_2 formada mediante enlace covalente; $\psi_{covalente}$ es una *combinación*

lineal de las funciones de onda ψ_1 y ψ_2.

$$\psi_{\text{covalente}} = \psi_+ = N(\psi_1 + \psi_2) \qquad (1.23)$$

La ecuación contiene un *factor de normalización, N* (*véase*). Para el caso general en el que:

$$\psi_{\text{covalente}} = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + \cdots$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + \cdots}}$$

Se puede escribir otra combinación lineal de ψ_1 y ψ_2, como se muestra en la Ecuación 1.24.

$$\psi_- = N(\psi_1 - \psi_2) \qquad (1.24)$$

En términos de los espines de los electrones 1 y 2, ψ_+ corresponde a espines antiparalelos y ψ_- a espines paralelos (no antiparalelos). Los cálculos de las energías asociadas con estos estados en función de la separación internuclear de H_A y H_B muestran que, mientras ψ_- representa un estado de repulsión (energía elevada), la curva de energía para ψ_+ alcanza un valor mínimo cuando la separación internuclear, d, es 87 pm y esto corresponde a una energía de disociación de enlace, ΔU, para H–H de 303 kJ mol^{-1}. Aunque estos valores se acercan lo suficiente a los experimentales, d = 74 pm y ΔU = 458 kJ mol^{-1}, como para sugerir que el modelo tiene alguna validez, no obstante aún están lejos y eso indica que la expresión para ψ_+ necesita ser refinada.

Los valores de energía de disociación de enlace (ΔU) y entalpía (ΔH) para H_2 se definen para el proceso:

$$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$$

Las mejoras a la Ecuación 1.23 pueden realizarse:

- considerando el hecho de que cada electrón en alguna medida apantalla al otro de la interación con el núcleo;
- teniendo en cuenta la posibilidad de que *ambos* electrones 1 y 2 pueden estar asociados con H_A *o* H_B, es decir, permitiendo la transferencia de un electrón de un centro nuclear al otro para formar un par de iones $H_A^+H_B^-$ o $H_A^-H_B^+$.

Esta última modificación se resuelve escribiendo dos funciones de onda adicionales, ψ_3 y ψ_4 (una para cada forma iónica) de manera que la Ecuación 1.23 puede escribirse de nuevo con la forma de la Ecuación 1.25. El coeficiente c indica la contribución relativa de los dos grupos de funciones de onda. Para una molécula *homonuclear diatómica* como el H_2 las situaciones descritas por ψ_1 y ψ_2 son igualmente probables, como lo son las descritas por ψ_3 y ψ_4.

$$\psi_+ = N[(\psi_1 + \psi_2) + c(\psi_3 + \psi_4)] \qquad (1.25)$$

Ya que las funciones de onda ψ_1 y ψ_2 tienen su origen en una interacción internuclear que supone *compartir* electrones entre los núcleos y ψ_3 y ψ_4 surgen de la *transferencia* de electrones, podemos simplificar pasando de la Ecuación 1.25 a la 1.26 en la cual la función de onda global, $\psi_{\text{molécula}}$, se compone de los términos iónico y covalente.

$$\psi_{\text{molécula}} = N[\psi_{\text{covalente}} + (c \times \psi_{\text{iónico}})] \qquad (1.26)$$

Basándose en este modelo para H_2, los cálculos con $c \approx 0.25$ dan valores de 75 pm para d(H–H) y 398 kJ mol^{-1} para la energía de disociación de enlace. Modificando todavía más la Ecuación 1.26 se llega a un valor de ΔU muy cercano al experimental, pero los detalles de este procedimiento están fuera del alcance de este libro.†

Ahora vamos a considerar la importancia física de las Ecuaciones 1.25 y 1.26. Las funciones de onda ψ_1 y ψ_2 representan las estructuras mostradas en **1.7** y **1.8** mientras que ψ_3 y ψ_4 representan las formas iónicas **1.9** y **1.10**. La notación $H_A(1)$ significa «núcleo H_A con el electrón (1)», etc.

$H_A(1)H_B(2)$ (1.7) $\quad$ $H_A(2)H_B(1)$ (1.8) $\quad$ $[H_A(1)(2)]^-\ H_B^+$ (1.9) $\quad$ $H_A^+\ [H_B(1)(2)]^-$ (1.10)

El dihidrógeno se describe mediante un *híbrido de resonancia* de estas *estructuras de resonancia* o *estructuras canónicas* contribuyentes. En el caso de H_2, un ejemplo de molécula diatómica homonuclear que es necesariamente simétrica, se simplifica la representación a **1.11**. Cada una de las estructuras **1.11a**, **1.11b** y **1.11c** es una *forma resonante* y las flechas de doble punta indica la *resonancia* entre ellas. Las contribuciones de **1.11b** y **1.11c** son iguales. El término «híbrido de resonancia» no es muy afortunado pero está demasiado arraigado como para eliminarlo.

H—H (1.11a) $\quad\longleftrightarrow\quad$ $H^+\ H^-$ (1.11b) $\quad\longleftrightarrow\quad$ $H^-\ H^+$ (1.11c)

Un punto muy importante sobre las formas resonantes es que *no existen como especies separadas*. Más bien indican representaciones extremas de enlace cuya combinación proporciona una descripción de la molécula en su conjunto. En el caso de H_2, la contribución de la estructura de resonancia **1.11a**, es considerablemente mayor que la de **1.11b** o **1.11c**.

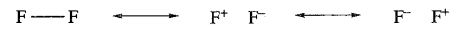
Obsérvese que **1.11a** describe el enlace de H_2 en términos de un enlace covalente *localizado dos centros-dos electrones*, 2c-2e. Una determinada estructura resonante siempre va a indicar la representación de un enlace localizado aunque la combinación de varias formas resonantes puede tener como resultado la descripción del enlace de una especie en su conjunto como deslocalizado (*véase*).

El modelo de enlace de valencia (TEV) aplicado a F_2, O_2 y N_2

Consideremos la formación de F_2. La configuración electrónica en el estado fundamental del F es [He]$2s^22p^5$; la presencia del único electrón desapareado indica la formación de un enla-

† Para una discusión detallada, *véase*: R. McWeeny (1979) Coulson's Valence, 3rd edn, Oxford University Press, Oxford.

ce sencillo F–F. Podemos escribir estructuras resonantes **1.12** para describir el enlace en F_2 anticipando que la contribución covalente va a predominar.



(1.12)

La formación de O_2 supone la combinación de dos átomos de O con la configuración electrónica en el estado fundamental $1s^2 2s^2 2p^4$. Cada átomo de O tiene dos electrones desapareados y por tanto la TEV predice la formación de un enlace doble O=O. Ya que la TEV funciona sobre la base de que los electrones están antiparalelos siempre que sea posible, el modelo predice que O_2 es diamagnético. Uno de los fallos destacables de la TEV es su incapacidad para predecir el *paramagnetismo* observado en O_2. Como vamos a ver, la teoría de orbitales moleculares es totalmente consistente con el hecho de que O_2 sea un diradical. Cuando se combinan dos átomos de N ($[He]2s^2 2p^3$) para dar N_2, se obtiene un enlace triple N≡N. De las posibles estructuras resonantes, la forma predominante es covalente y esto da una representación satisfactoria del enlace en N_2.

En una especie *diamagnética*, todos los electrones están antiparalelos, tiene sus espines antiparalelos; una sustancia diamagnética es repelida por un campo magnético. Una especie *paramagnética* contiene uno o más electrones desapareados; una sustancia paramagnética es atraída por un campo magnético.

1.13 Moléculas diatómicas homonucleares: teoría de orbitales moleculares (TOM)

Una perspectiva general del modelo de TOM

En la teoría de orbitales moleculares (TOM) empezamos por colocar los núcleos de una molécula determinada en su posición de equilibrio y a continuación calculamos los *orbitales moleculares* (es decir, las regiones del espacio que se extienden sobre toda la molécula) que un único electrón podría ocupar. Cada OM se origina a partir de las interacciones entre los orbitales de los centros atómicos de la molécula; dichas interacciones son:

- permitidas si las *simetrías* de los orbitales atómicos son compatibles entre sí;
- eficientes si la región de *solapamiento* entre los dos orbitales atómicos es importante;
- eficientes si los orbitales atómicos tienen una energía relativamente parecida.

Una regla básica importante de la TOM es que *el número de OM que pueden formarse debe ser igual al número de orbitales atómicos de los átomos constituyentes.*

Cada OM tiene una energía asociada y, para obtener el estado electrónico fundamental de la molécula, los electrones disponibles se colocan de acuerdo con el principio de *aufbau* en los OM comenzando por el de menor energía. La suma de las energías individuales de los electrones en los orbitales (después de la corrección por interacciones electrón-electrón) da la energía total de la molécula.

La teoría de orbitales moleculares aplicada al enlace en H_2

Se puede obtener una descripción aproximada de los OM en H_2 considerándolos como *combinaciones lineales de orbitales atómicos* (CLOA). Cada uno de los átomos de H tiene un orbital atómico 1*s*; supongamos que las dos funciones de onda asociadas son ψ_1 y ψ_2. En la Sección 1.6 ya mencionamos la importancia de los *signos de las funciones de onda* en relación con el solapamiento durante la formación del enlace. El signo de la función de onda asociada con el orbital atómico 1*s* puede ser + o −. Así como las ondas transversales interfieren de manera constructiva (en fase) o destructiva (en desfase), también los orbitales lo hacen. Matemáticamente, se representan las posibles combinaciones de los dos orbitales atómicos 1*s* por medio de las Ecuaciones 1.27 y 1.28 en las que N y N^* son los factores de normalización. Mientras que ψ_{OM} es una interacción en fase (*enlazante*), ψ^*_{OM} es una interacción en desfase (*antienlazante*).

$$\psi_{OM(\text{en fase})} = \psi_{OM} = N[\psi_1 + \psi_2] \tag{1.27}$$

$$\psi_{OM(\text{en desfase})} = \psi^*_{OM} = N^*[\psi_1 - \psi_2] \tag{1.28}$$

Los valores de N y N^* se determinan utilizando las Ecuaciones 1.29 y 1.30 donde S es la *integral de solapamiento*, que es una medida de la extensión en la cual coinciden las regiones del espacio descritas por las dos funciones de onda ψ_1 y ψ_2. Aunque anteriormente dijimos que la interacción de orbitales es eficiente si la región de solapamiento entre los dos orbitales atómicos es importante, el valor numérico de S es aún mucho menor de la unidad y normalmente se desprecia, dando los resultados aproximados que se muestran en las Ecuaciones 1.29 y 1.30.

$$N = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \tag{1.29}$$

$$N^* = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \tag{1.30}$$

La interacción entre los orbitales atómicos 1*s* del H al formar H_2 se puede representar por medio del diagrama de energía de la Figura 1.17. El OM enlazante, ψ_{OM}, está estabilizado con respecto a los orbitales atómicos 1*s*, mientras que el OM antienlazante, ψ^*_{OM}, está desestabilizado†. Cada átomo de H contribuye con un lectrón y, según el principio de *aufbau*, los dos electrones ocupan el orbital inferior de los dos OM de la molécula H_2 y están antiparalelos (Figura 1.17). Es importante recordar que en la TOM *se construye primero el diagrama de interacción de orbitales y después se colocan los electrones de acuerdo con el principio de aufbau.*

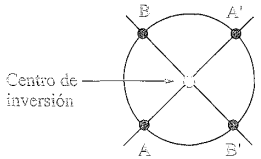
† La diferencia de energía entre los orbitales atómicos 1*s* y ψ^*_{OM} es ligeramente superior a la que hay entre los orbitales atómicos 1*s* y ψ_{OM}, es decir, un OM antienlazante es ligeramente más antienlazante de lo que el correspondiente OM enlazante es enlazante; el origen de este efecto está fuera del alcance de este libro.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 1.9 La paridad de los OM para una molécula que posee un centro de inversión

La simetría se estudia en el Capítulo 3 pero resulta útil en este punto considerar la notación utilizada normalmente para describir la *paridad de un orbital molecular*. Un molécula diatómica *homonuclear* (por ejemplo, H_2, Cl_2) posee un centro de inversión (centro de simetría) y la paridad de un OM describe la manera en la que se comporta el orbital en relación con este centro de inversión.

En primer lugar hay que encontrar el centro de inversión de la molécula, que es el punto a través del cual se puede dibujar un número infinito de líneas rectas tales que cada línea atraviese un par de puntos similares, uno a cada lado del centro de simetría y a la misma distancia de él:



El punto A está relacionado con A' al atravesar el centro de inversión. De forma similar, B está relacionado con B'.

Ahora nos hacemos la siguiente pregunta: «¿La función de onda tiene el mismo *signo* a la misma distancia pero en direcciones opuestas desde el centro de simetría?»

Si la respuesta es «sí» entonces el orbital se denomina *g* (de la palabra alemana *gerade*, «par»). Si la respuesta es «no» entonces el orbital se denomina *u* (de la palabra alemana *ungerade*, «impar»). Por ejemplo, el OM enlazante *s* en H_2 se denomina σ_g y el OM antienlazante, σ_u^*.

La notación de paridad *solo* se aplica a los OM de las moléculas que poseen un centro de inversión (moléculas *centrosimétricas*); por ejemplo, moléculas X_2 homonucleares, EX_6 octaédricas y EX_4 plano-cuadradas. Las moléculas XY heteronucleares o EX_4 tetraédricas, por ejemplo, no poseen un centro de inversión y se llaman especies *no centrosimétricas*.

A los OM enlazante y antienlazante de H_2 se les asigna la notación de simetría σ y σ^* (*sigma* y *sigma estrella*) o, más completo, $\sigma_g(1s)$ y $\sigma_u^*(1s)$ para indicar el orbital atómico de origen y la *paridad* de los OM (*véase*). Para definir estas notaciones, vamos a considerar la representación de los dos OM. La Figura 1.18a muestra que cuando los orbitales atómicos 1*s* interaccionan en fase, las dos funciones de onda se refuerzan la una a la otra especialmente en la región del espacio entre los núcleos. Los dos electrones que ocupan este OM se encuentran predominantemente entre los dos núcleos y la acumulación de densidad electrónica reduce la repulsión internuclear. La Figura 1.18b ilustra que una interacción en desfase tiene como resultado un *plano nodal entre los dos núcleos de H*. Si se ocupase el orbital antienlazante, habría probabilidad cero de encontrar los electrones en cualquier punto del plano nodal. Esta falta de densidad electrónica aumenta la repulsión internuclear y, como resultado, desestabiliza el OM.

Ahora volvamos a la notación σ y σ^*. Un OM es tipo σ si es simétrico respecto a la línea que une los dos núcleos; es decir, si se gira el orbital alrededor del eje internuclear (el eje que une los dos centros nucleares señalados en la Figura 1.18), no hay cambio de fase. Un orbital σ^* debe presentar dos propiedades:

- la notación σ significa que la rotación del orbital alrededor del eje internuclear no genera un cambio de fase *y*
- la notación σ^* significa que hay un plano nodal *entre* los núcleos y este plano es perpendicular al eje internuclear.

La configuración electrónica en el estado fundamental de H_2 se puede escribir utilizando la notación $\sigma_g(1s)^2$, que indica que dos electrones ocupan el OM $\sigma_g(1s)$.

Se puede utilizar el diagrama de interacción orbital de la Figura 1.17 para predecir algunas propiedades de la molécula de H_2. En primer lugar, los electrones están antiparalelos así que es de esperar que el H_2 sea diamagnético, como se demuestra experimentalmente. En segundo lugar, el orden de enlace se puede obtener utilizando la Ecuación 1.31; para el H_2 se obtiene un orden de enlace de uno.

$$\text{Orden de enlace} = \tfrac{1}{2}[(\text{Número de electrones enlazantes}) - (\text{Número de electrones antienlazantes})] \quad (1.31)$$

No se puede medir experimentalmente el orden de enlace pero se pueden hacer algunas correlaciones útiles entre orden de enlace y longitudes de enlace y energías de disociación de enlace o entalpías, medidas experimentalmente. A lo largo de una serie de especies relacionadas por ganancia (reducción) o pérdida de electrones (oxidación), la inspección del correspondiente diagrama de OM muestra cómo puede cambiar el orden de enlace (suponiendo que no hay grandes cambios en los niveles de energía de los orbitales). Por ejemplo, la oxidación de H_2 a $[H_2]^+$ (un cambio provocado por la acción de una descarga eléctrica sobre H_2 a baja presión) puede ser considerada en términos de la eliminación de un electrón del OM enlazante mostrado en la Figura 1.17. El orden de enlace de $[H_2]^+$ es por tanto 0.5 (Ecuación 1.31) y es de esperar que el enlace H–H sea más débil que en H_2. Experimentalmente, la energía de disociación de enlace, ΔU, para H_2 es 458 kJ mol^{-1} y para $[H_2]^+$ es 269 kJ mol^{-1}. Se pueden hacer correlaciones similares entre orden de enlace y longitud de enlace: cuanto menor es el orden de enlace, mayor es la separación internuclear; las longitudes de enlace determinadas experimentalmente para H_2 y $[H_2]^+$ son 74 y 105 pm. Aunque dichas correlaciones son útiles, hay que tratarlas con cautela y utilizarlas *solo* en series de especies estrechamente relacionadas.

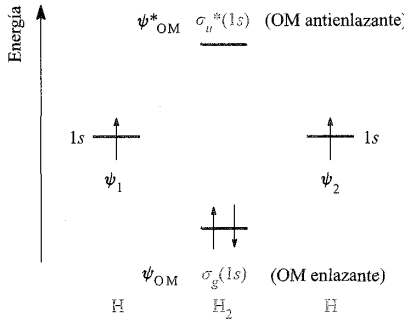


Fig. 1.17 Un diagrama de interacción orbital para la formación de H_2 a partir de dos átomos de hidrógeno. Según el principio de *aufbau*, los dos electrones ocupan el orbital molecular de menor energía (enlazante).

El enlace en He_2, Li_2 y Be_2

La teoría de orbitales moleculares puede aplicarse a cualquier molécula diatómica homonuclear, pero al disponerse de más orbitales atómicos de valencia, el diagrama de OM se hace más complejo. El tratamiento del enlace en He_2, Li_2 y Be_2 es similar al del H_2. En la práctica, el He no forma He_2 y la construcción de un diagrama OM para He_2 es un ejercicio útil ya que permite explicar esta observación. La Figura 1.19a muestra que cuando los dos orbitales atómicos 1*s* de los dos átomos de He interaccionan, se forman OM σ y σ^* como en H_2. Sin embargo, cada átomo de He aporta dos electrones y esto significa que en He_2 ambos OM, el enlazante y el antienlazante, están llenos. El orden de enlace (Ecuación 1.31) es cero y el diagrama OM para He_2 es consistente con su inexistencia. Utilizando la misma notación que para H_2, la configuración electrónica en el estado fundamental de He_2 es $\sigma_g(1s)^2\sigma_u^*(1s)^2$.

La configuración electrónica en el estado fundamental del Li ($Z = 3$) es $1s^22s^1$ y cuando se combinan dos átomos de Li, el solapamiento de orbitales tiene lugar de manera eficiente entre los orbitales atómicos 1*s* y entre los 2*s*. En primera aproximación podemos ignorar el solapamiento $1s - 2s$ ya que las energías de los orbitales 1*s* y 2*s* no son comparables. En la Figura 1.19b se da un diagrama de interacción de orbitales aproximado para la formación de Li_2. Cada átomo de Li proporciona tres electrones y los seis electrones de Li_2 ocupan el OM de menor energía para dar una configuración electrónica en el estado fundamental de $\sigma_g(1s)^2\sigma_u^*(1s)^2\sigma_g(2s)^2$. De hecho, podemos ignorar la interacción entre los orbitales atómicos internos 1*s* ya que el enlace neto está determinado por la interacción entre los orbitales atómicos de valencia; un estado electrónico fundamental más sencillo, pero informativo, es $\sigma_g(2s)^2$. La Figura 1.19b muestra también la predicción de que Li_2 es diamagnético, en concordancia con los datos experimentales. Aplicando la Ecuación 1.31, vemos que la teoría OM da un orden de enlace para Li_2 de uno. Obsérvese que la terminología «orbitales internos y de valencia» es equivalente a la de «electrones internos y de valencia» (*véase*).

Como el Li, el Be tiene disponibles para el enlace los orbitales atómicos 1*s* y 2*s*; estos orbitales atómicos constituyen el *conjunto base de orbitales*. Es adecuado un diagrama de orbitales similar al de Li_2 (Figura 1.19b). La diferencia entre Li_2 y Be_2 es que Be_2 tiene dos electrones más que Li_2 y ocupan el OM $\sigma^*(2s)$. El orden de enlace que se predice para Be_2 es por tanto cero. En la práctica esta predicción se cumple totalmente, aunque hay indicios de una especie Be_2 muy inestable con longitud de enlace 245 pm y energía de enlace 10 kJ mol^{-1}.

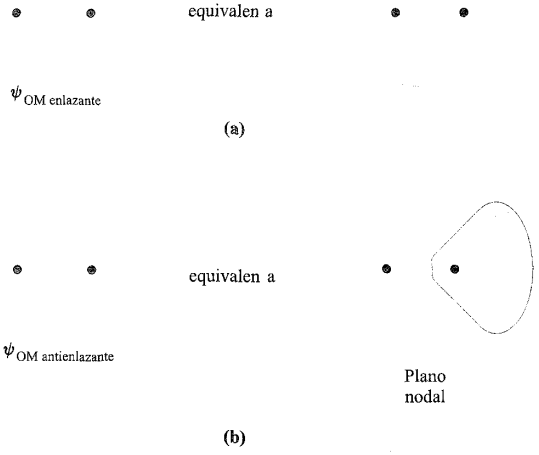


Fig. 1.18 Representaciones esquemáticas de los orbitales (a) enlazante y (b) antienlazante en la molécula H_2. Los núcleos de H se representan con puntos negros. Los lóbulos rojos de los orbitales podrían haberse marcado también con un signo + y los lóbulos azules con un signo - para indicar el signo de la función de onda.

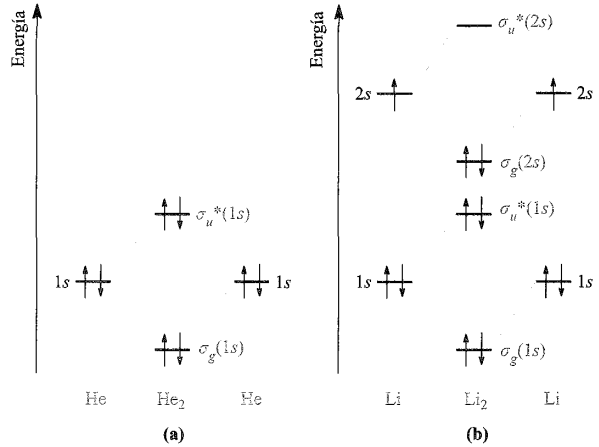


Fig. 1.19 Diagramas de interacción de orbitales para la formación de (a) He_2 a partir de dos átomos de He y (b) Li_2 a partir de dos átomos de Li.

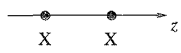
Un *conjunto base de orbitales* está formado por los que están disponibles para las interacciones de orbitales.

En Li_2 y Be_2 no es necesario incluir los orbitales atómicos internos (1*s*) para obtener una representación útil del enlace. Esto es así en general y a lo largo del libro el tratamiento OM del enlace se centra solo en las interacciones entre los orbitales de valencia de los átomos en cuestión.

El enlace en F_2 y O_2

La capa de valencia de un átomo de F contiene orbitales atómicos 2*s* y 2*p* y la formación de una molécula F_2 supone interacciones entre los orbitales $2s - 2s$ y $2p - 2p$. Antes de construir un diagrama OM para la formación de F_2, debemos considerar qué tipos de interacciones son posibles entre orbitales atómicos *p*.

Por convenio, cada orbital atómico *p* se dirige a lo largo de uno de los tres ejes cartesianos (Figura 1.10) y, al considerar la formación de una molécula diatómica X_2 conviene fijar la posición de los núcleos en uno de los ejes. En el diagrama **1.13**, los núcleos están colocados en el eje *z*, pero la elección del eje es arbitraria. Definidas estas posiciones, también quedan definidas las orientaciones relativas de los dos grupos de orbitales *p* (Figura 1.20).



(1.13)

Las Figuras 1.20a y 1.20b muestran las combinaciones en fase y de desfase de dos orbitales atómicos $2p_z$. En cuanto a la región entre los núcleos, la interacción $p_z - p_z$ no es diferente a la de dos orbitales atómicos *s* (Figura 1.18) y la simetría de los OM resultantes son consistentes con la notación σ_g y σ_u^*. Así, la interacción directa de dos orbitales atómicos *p* (es decir, cuando los orbitales están en un eje común) conduce a OM $\sigma_g(2p)$ y $\sigma_u^*(2p)$. Los orbitales p_x de los dos átomos X pueden solaparse solo de manera lateral, interacción que tiene una integral de solapamiento menor que el solapamiento frontal de los orbitales atómicos p_z. Las combinaciones en fase y desfase de los dos orbitales atómicos $2p_x$ se muestran en las Figuras 1.20c y 1.20d. El OM enlazante se llama orbital π («*orbital pi*») y el correspondiente antienlazante, orbital π^* («*orbital pi estrella*»). Obsérvese la posición de los planos nodales en cada OM. Un orbital molecular π es antisimétrico respecto a la rotación alrededor del eje internuclear, es decir, si se gira el orbital alrededor del eje internuclear (el eje *z* en la Figura 1.20) se produce un cambio de fase. Un orbital π^* debe presentar dos propiedades:

- la notación π significa que la rotación del orbital alrededor del eje internuclear genera un cambio de fase *y*
- la notación * significa que debe existir un plano nodal *entre* los núcleos.

La paridad (*véase*) de un orbital π es *u* y la de un orbital π^* es *g*. Esta notación es la inversa de la de los orbitales σ y σ^*, respectivamente (Figura 1.20). El solapamiento entre dos orbitales atómicos p_y genera un OM con las mismas propiedades de simetría que las derivadas de la combinación de dos orbitales atómicos p_x, pero el OM $\pi_u(p_y)$ está en un plano perpendicular al del OM $\pi_u(p_x)$. Los OM $\pi_u(p_x)$ y $\pi_u(p_y)$ tienen la misma energía: están *degenerados*. Los OM $\pi_g^*(p_y)$ y $\pi_g^*(p_x)$ se relacionan de la misma forma.

Volvamos ahora a la formación de F_2. Los orbitales de valencia del F son 2*s* y 2*p* y la Figura 1.21 muestra un diagrama de interacción de orbitales general para el solapamiento de estos orbitales. Podemos suponer en primera aproximación que la separación de energía de los orbitales atómicos del F 2*s* y 2*p* (separación $s - p$) es lo suficientemente grande como para que solo tengan lugar interacciones $2s - 2s$ y $2p - 2p$. Hay que observar que la estabilización de los OM $\pi_u(2p_x)$ y $\pi_u(2p_y)$ relativa a los orbitales atómicos 2*p* es menor que la del OM $\sigma_g(2p_z)$ y concuerda con la efectividad relativa del solapa-

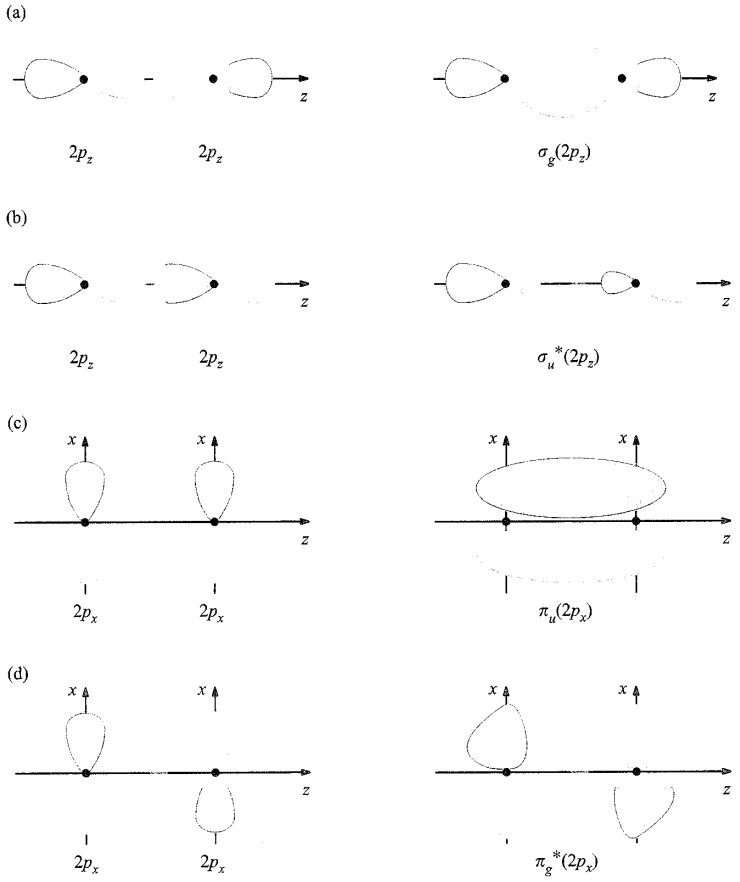


Fig. 1.20 El solapamiento de dos orbitales atómicos $2p$ para los cuales se define que los núcleos atómicos están en el eje z: (a) el solapamiento frontal a lo largo del eje z da un OM $\sigma_g(2p_z)$ (enlazante); (b) formación del OM $\sigma_u^*(2p_z)$ (antienlazante); (c) el solapamiento lateral de dos orbitales atómicos $2p_x$ da un OM $\pi_u(2p_x)$ (enlazante); (d) formación del OM $\pi_g^*(2p_x)$ (antienlazante). Los núcleos atómicos están marcados en negro y los planos nodales en gris.

miento de orbitales antes comentado. En F_2 hay que acomodar 14 electrones y, de acuerdo con el principio de *aufbau*, esto da una configuración electrónica en el estado fundamental de $\sigma_g(2s)^2\sigma_u^*(2s)^2\sigma_g(2p_z)^2\pi_u(2p_x)^2\pi_u(2p_y)^2\pi_g^*(2p_x)^2\pi_g^*(2p_y)^2$. El diagrama OM para F_2 está de acuerdo con su observado diamagnetismo. El orden de enlace predicho es 1 lo que coincide con el resultado del tratamiento según TEV (*véase*).

La Figura 1.21 puede utilizarse también para describir el enlace en O_2. Cada átomo de O tiene seis electrones de valencia ($2s^22p^4$) y el total de 12 electrones en O_2 da un estado electrónico fundamental de $\sigma_g(2s)^2\sigma_u^*(2s)^2\sigma_g(2p_z)^2\pi_u(2p_x)^2\ \pi_u(2p_y)^2\ \pi_g^*(2p_x)^1\pi_g^*(2p_y)^1$. Este resultado es uno de los logros de la teoría OM inicial: el modelo predice correctamente que O_2 posee dos electrones desapareados y es paramagnético. A partir de la Ecuación 1.31, el orden de enlace para O_2 es 2.

¿Qué ocurre si la separación $s-p$ es pequeña?

La comparación de los datos experimentales con los teóricos para F_2 y O_2 indica que las aproximaciones realizadas son adecuadas. Sin embargo, esto no es así cuando la diferencia de energía s-p es relativamente pequeña. Al pasar del Li al F, la carga nuclear efectiva experimentada por un electrón en un orbital atómico $2s$ o $2p$ aumenta y la energía del orbital disminuye. Esto se muestra en la Figura 1.22; la tendencia no es lineal y la separación s-p aumenta apreciablemente al pasar del B al F. La separación s-p relativamente pequeña observada para B y C significa que la aproximación realizada al construir el diagrama de interacción de orbitales en la Figura 1.21 ya no es válida cuando dibujamos diagramas similares para la formación de B_2 y C_2. En este caso, puede ocurrir la *mezcla de orbi-*

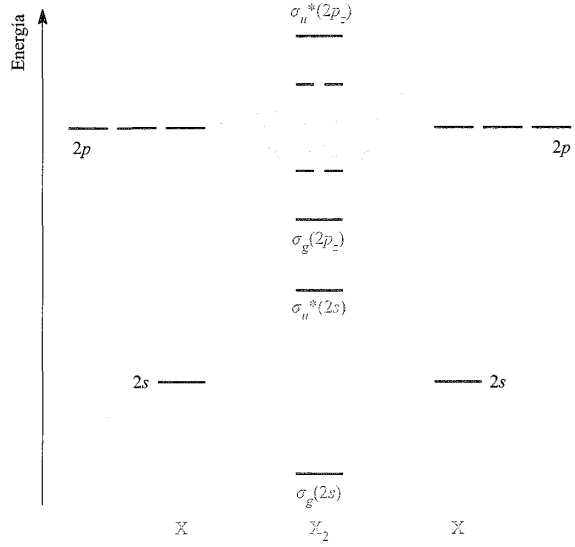


Fig. 1.21 Un diagrama general de interacción de orbitales para la formación de X_2 en el cual los orbitales de valencia del átomo X son 2*s* y 2*p*. Al construir este diagrama suponemos que la separación $s - p$ es lo suficientemente grande como para que no tenga lugar la mezcla de orbitales. Los núcleos de X están en el eje *z*.

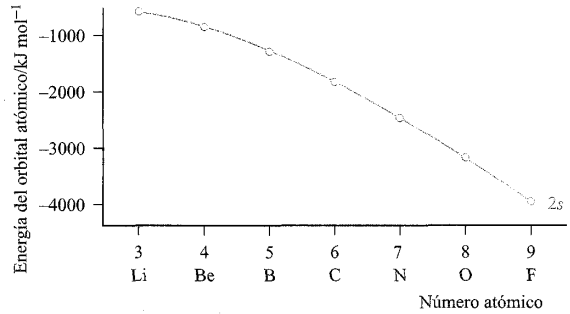


Fig. 1.22 Al atravesar el periodo desde el Li hasta el F, la energía de los orbitales atómicos 2*s* y 2*p* disminuye debido al aumento de la carga nuclear efectiva.

tales[†] entre orbitales de simetría y energía parecidas dando como resultado que los diagramas OM de B_2, C_2 y N_2 difieren de los de F_2 y O_2. La Figura 1.23 compara los niveles de energía de los OM y las configuraciones electrónicas en el estado fundamental de X_2 para X = B, C, N, O y F. Obsérvese el denominado *cruzamiento* σ-π que tiene lugar entre N_2 y O_2.

Ya que el enfoque OM es un modelo teórico, ¿qué prueba experimental hay para este cruzamiento σ-π? Las configuraciones reales de las moléculas son determinadas casi siempre por métodos espectroscópicos, especialmente *espectroscopía fotoelectrónica*, una técnica en la cual los electrones en los diferentes orbitales se distinguen por sus energías de ionización (*véase*). Los datos experimentales apoyan el orden de orbitales mostrado en la Figura 1.23. La Tabla 1.6 recoge datos experimentales de distancias de enlace y entalpías de disociación de enlace para moléculas diatómicas del segundo periodo incluyendo Li_2 y Be_2; también da los órdenes de enlace calculados a partir de la teoría OM. Ya que la carga nuclear varía a lo largo de la serie, no debería esperarse que todos los enlaces de orden 1 tengan la misma entalpía de disociación de enlace. No obstante, la relación general entre orden, entalpía de disociación y longitud de enlace, es inequívoca. La Tabla 1.6 también establece si una molécula dada es diamagnética o paramagnética. Ya hemos visto que la teoría OM predice correctamente (como la TEV) que Li_2 es diamagnético. De forma similar, tanto la TOM como la TEV son consistentes con el diamagnetismo de C_2, N_2 y F_2. Como hemos visto, la TOM predice el paramagnetismo de O_2,

[†] Este efecto se trata con detalle pero con un nivel relativamente sencillo en el Capítulo 3 de C. E. Housecroft and E. C. Constable (2002) *Chemistry*, 2nd edn, Prentice Hall, Harlow.

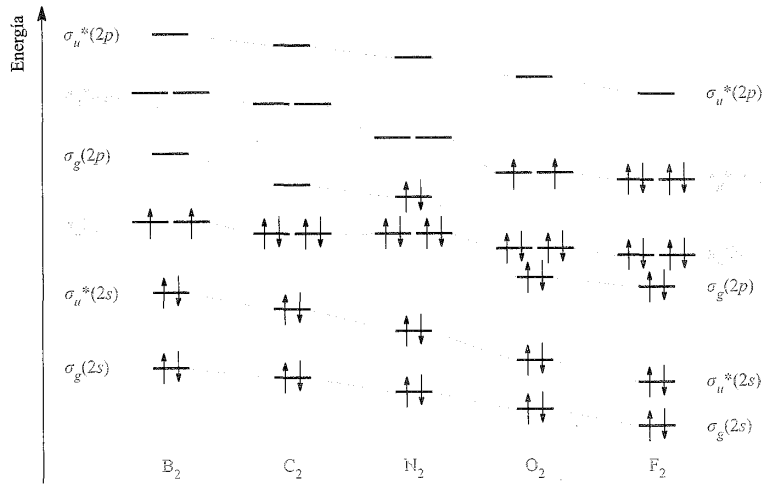


Fig. 1.23 Cambios en los niveles de energía de los OM y configuraciones electrónicas en el estado fundamental de moléculas diatómicas homonucleares que incluyen elementos del primer periodo del bloque *p*.

siendo este resultado independiente de si el cruzamiento de $\sigma_g(2p)$ y $\pi_u(2p)$ tiene lugar o no (Figura 1.23). Sin embargo el modelo OM solo concuerda con que B_2 sea paramagnético *si* el nivel $\pi_u(2p)$ es de menor energía que el $\sigma_g(2p)$; considérese qué pasaría según la Figura 1.23 si la energía relativa de los orbitales $\sigma_g(2p)$ y $\pi_u(2p)$ estuviese invertida.

Ejemplo resuelto 1.8 Teoría de orbitales moleculares: propiedades de especies diatómicas

Las entalpías de disociación de enlace para el enlace nitrógeno-nitrógeno en N_2 y $[N_2]^-$ son 945 y 765 kJ mol^{-1}, respectivamente. Explicar esta diferencia según la TOM y decir si es de esperar que $[N_2]^-$ sea diamagnética o paramagnética.

Cada átomo de N tiene una configuración en el estado fundamental $[He]2s^22p^3$.

Se puede dibujar un diagrama OM para N_2, suponiendo solo interacciones de orbitales $2s - 2s$ y $2p - 2p$, cuyo resultado es el de la Figura 1.23. A partir de este diagrama, el orden de enlace para N_2 es 3.0.

El cambio de N_2 a $[N_2]^-$ es una reducción y, suponiendo que sigue siendo aplicable la Figura 1.23, el electrón se añade a un orbital $\pi_g^*(2p)$. El orden de enlace calculado para $[N_2]^-$ es por tanto 2.5.

El orden de enlace más bajo para $[N_2]^-$ comparado con N_2 está de acuerdo con una entalpía de disociación de enlace más baja.

El electrón en el orbital $\pi_g^*(2p)$ está desapareado y por tanto $[N_2]^-$ debe ser paramagnética.

Tabla 1.6 Datos experimentales y órdenes de enlace para moléculas diatómicas homonucleares X_2 en las cuales X es un átomo del periodo del Li al F.

Molécula diatómica	**Longitud de enlace/pm**	**Entalpía de disociación de enlace/kJ mol^{-1}**	**Orden de enlace**	**Propiedades magnéticas**
Li_2	267	110	1	Diamagnética
Be_2[‡]	—	—	0	—
B_2	159	297	1	Paramagnética
C_2	124	607	2	Diamagnética
N_2	110	945	3	Diamagnética
O_2	121	498	2	Paramagnética
F_2	141	159	1	Diamagnética

[‡] *Véase* texto en la página 31.

Ejercicios de autoevaluación

1. Utilizando la Figura 1.26 como base, explicar el hecho de que $[N_2]^+$ sea paramagnético.

2. Utilizando la TOM, razonar por qué la distancia de enlace N–N en $[N_2]^+$ es mayor (112 pm) que en N_2 (109 pm).
[*Respuesta* Pérdida del electrón de un OM $\sigma_g(2p)$]

3. A partir de la Figura 1.26 razonar por qué los órdenes de enlace en $[N_2]^+$ y $[N_2]^-$ son ambos 2.5.

4. Clasificar los cambios de (a) N_2 a $[N_2]^+$, (b) $[N_2]^-$ a N_2 y (c) $[N_2]^+$ a $[N_2]^-$ como etapas de oxidación o reducción, de uno o dos electrones.
[*Respuesta* (a) oxidación 1e; (b) oxidación 1e; (c) reducción 2e]

1.14 La regla del octeto

Las configuraciones electrónicas en el estado fundamental de la Tabla 1.3 establecen una pauta que ilustra que los niveles cuánticos llenos proporcionan los «bloques de construcción» para las configuraciones electrónicas de los elementos más pesados. El Ejemplo resuelto 1.6 pone énfasis en que un gas noble se caracteriza por tener un nivel cuántico lleno; a excepción del He, esta configuración tiene la forma ns^2np^6. En el inicio del desarrollo de los modelos de enlace (*véase*), se citaba normalmente la *regla del octeto* como una manera de razonar la formación de un determinado compuesto (o ion) que incluía un elemento del bloque *s* o *p*. Sin embargo el concepto de la regla del octeto está bastante limitado ya que, en sentido estricto, solo es válida para $n = 2$. Además, muchas moléculas, en especial compuestos neutros de boro, simplemente no tienen electrones de valencia suficientes para que a cada átomo se le asocien ocho electrones. Con frecuencia los iones (por ejemplo, Mg^{2+} y O^{2-}) existen solo en entornos en los que la energía de interacción electrostática compensa la energía necesaria para formar los iones a partir de los átomos.

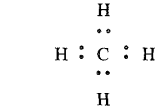
Un átomo obedece la *regla del octeto* cuando gana, pierde o comparte electrones para dar una capa *externa* que contenga ocho electrones, con la configuración ns^2np^6.

Ya se ha observado la excepción del He pero, para $n \geqslant 3$, existe aparentemente la posibilidad de *expandir el octeto* (*véase* página 104). Aunque la regla del octeto es de utilidad a nivel elemental, hemos de tener presente que está restringida a un número relativamente pequeño de elementos. Su extensión a la *regla de los* 18 *electrones*, que tiene en cuenta el llenado de los subniveles *ns*, *np* y *nd*, se discute en las y .

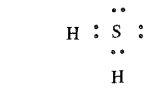
Ejemplo resuelto 1.7 La regla del octeto y la aparente ampliación del octeto

¿En cuáles de los siguientes compuestos covalentes obedece el átomo central la regla del octeto: (a) CH_4; (b) H_2S; (c) ClF_3?

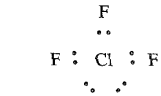
(a) CH_4: Un átomo de C tiene cuatro electrones de valencia y forma cuatro enlaces covalentes compartiendo electrones con cuatro átomos de H para dar un octeto. Esto puede representarse mediante la estructura de Lewis:



(b) H_2S: Un átomo de S tiene seis electrones de valencia y forma dos enlaces covalentes compartiendo electrones con dos átomos de H para dar un octeto. La estructura de Lewis correspondiente que muestra que el S obedece la regla del octeto en H_2S es:



(c) ClF_3: Un átomo de Cl tiene siete electrones de valencia y debería formar solo un enlace covalente sencillo para obtener el octeto (por ejemplo, como en Cl_2). En ClF_3, el octeto parece estar expandido:



Ejercicios de autoevaluación

1. Demostrar que el I^- en IF_2^- obedece la regla del octeto.

2. Demostrar que el Se en H_2Se obedece la regla del octeto.

3. ¿En cuáles de las siguientes moléculas el átomo central viola aparentemente la regla del octeto: (a) H_2S; (b) HCN; (c) SO_2; (d) OCO_3; (e) SO_3?
[*Respuesta* (c), (e)]

4. Dentro de la serie de los fluoruros IF, IF_3 e IF_5, demostrar que el yodo parece obedecer la regla del octeto solo en una posición.

1.15 Valores de electronegatividad

En una molécula diatómica homonuclear X_2 la densidad electrónica en la región entre los núcleos es simétrica; cada núcleo X tiene la misma carga nuclear efectiva. Por otra parte, la disposición de la densidad electrónica en la región entre los dos núcleos en una molécula diatómica *heteronuclear* X–Y puede ser asimétrica. Si la carga nuclear efectiva de Y es mayor que la de X, el par de electrones del enlace covalente X–Y se acercará hacia Y y se alejará de X.

Valores de electronegatividad de Pauling, χ^P

A principios de los años 1930, Linus Pauling estableció el concepto de *electronegatividad* que definió como «la capacidad de un átomo en una molécula para atraer electrones hacia sí» (la capacidad electrón-atrayente de un átomo). El símbolo para la electronegatividad es χ pero se distinguen las diferentes escalas de electronegatividad con un superíndice; por ejemplo, χ^P para la de Pauling. Pauling desarrolló por primera vez la idea como respuesta a la observación de que los valores de entalpía de disociación de enlace determinados experimentalmente para enlaces heteronucleares a menudo no estaban de acuerdo con los obtenidos mediante reglas aditivas sencillas. La Ecuación 1.32 muestra la relación entre la entalpía de disociación de enlace, D, de la molécula diatómica homonuclear X_2 y la variación de entalpía de atomización, ΔH_a°, de X. En efecto, eso divide la entalpía del enlace en una contribución para cada átomo que, en este caso, son iguales.

$$\Delta H_a^\circ(X) = \tfrac{1}{2} \times D(X\text{–}X) \qquad (1.32)$$

En la Ecuación 1.33, se aplica el mismo tipo de aditividad al enlace en la molécula diatómica heteronuclear XY. Las estimaciones obtenidas para D(X–Y) utilizando este método concuerdan a veces bastante bien con los datos experimentales (por ejemplo, ClBr y ClI), pero con frecuencia difieren considerablemente (por ejemplo, HF y HCl) como muestra el Ejemplo resuelto 1.10.

$$D(X\text{–}Y) = \tfrac{1}{2} \times [D(X\text{–}X) + D(Y\text{–}Y)] \qquad (1.33)$$

Ejemplo resuelto 1.10 Aditividad de la entalpía de enlace

Dado que D(H–H) y D(F–F) para H_2 y F_2 son 436 y 158 kJ mol^{-1}, estimar la entalpía de disociación de enlace para HF utilizando una regla de aditividad sencilla. Compara la respuesta con el valor experimental de 570 kJ mol^{-1}.

Suponemos que la contribución de un átomo de H a D(H–H) se puede transferir a D(H–F) y lo mismo para F.

$$\begin{aligned} D(H\text{–}F) &= \tfrac{1}{2} \times [D(H\text{–}H) + D(F\text{–}F)] \\ &= \tfrac{1}{2} \times [436 + 158] \\ &= 297 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Con toda claridad, este modelo no es satisfactorio ya que hay una gran diferencia entre el valor estimado de D(H–F) y el experimental, que es de 570 kJ mol^{-1}.

Ejercicios de autoevaluación

1. Dado que D(H–H), D(Cl–Cl), D(Br–Br) y D(I–I) para H_2, Cl_2, Br_2 y I_2 son 436, 242, 193 y 151 kJ mol^{-1} respectivamente, hacer una estimación (por el método anterior) de los valores de D(H–X) en HCl, HBr y HI. [*Respuesta* 339; 315; 294 kJ mol^{-1}]
2. Comparar las respuestas del ejercicio 1 con los valores experimentales 432, 366 y 298 kJ mol^{-1} para D(H–X) en HCl, HBr y HI.

En el marco de la teoría TEV, Pauling sugirió que la diferencia, ΔD, entre un valor experimental de D(X–Y) y el obtenido utilizando la Ecuación 1.33, podía ser atribuido a la contribución iónica al enlace (Ecuación 1.26). Cuanto mayor es la *diferencia* de la capacidad de atracción electrónica (la *electronegatividad*) de los átomos X e Y, mayor es la contribución de X^+Y^- (o X^-Y^+) y mayor será el valor de ΔD. Pauling determinó una escala de electronegatividad, χ^P, aproximadamente autoconsistente, de la manera siguiente. En primer lugar, pasó los valores de ΔD (obtenidos a partir de $D_{\text{experimental}} - D_{\text{calculado}}$, cuyos valores calculados vienen de la Ecuación 1.33) de unidades kJ mol^{-1} a eV para obtener un valor numéricamente pequeño de ΔD. A continuación relacionó arbitrariamente $\sqrt{\Delta D}$ con la diferencia de electronegatividad entre los átomos X e Y (Ecuación 1.34).

$$\Delta\chi = \chi^P(Y) - \chi^P(X) = \sqrt{\Delta D} \quad \text{unidades de } \Delta D = \text{eV} \qquad (1.34)$$

Pauling definió la electronegatividad, χ^P, como «la capacidad de un átomo en una molécula para atraer electrones hacia sí».

Con el paso de los años, la disponibilidad de datos termoquímicos más precisos ha permitido ajustar mejor los valores iniciales de Pauling para χ^P. Los valores que se dan en la Tabla 1.7 son los que se utilizan en la actualidad. Se requiere intuición para decidir si es X o Y el que tiene mayor electronegatividad y para evitar dar a un elemento un valor negativo de χ^P, se toma $\chi^P(H) = 2.2$. Aunque la Ecuación 1.34 implica que las unidades de χ^P son eV$^{\frac{1}{2}}$, no se acostumbra a dar unidades a los valores de electronegatividad; en virtud de sus diferentes definiciones, los valores de χ en diferentes escalas de electronegatividad (véase a continuación) poseen unidades diferentes.

En la Tabla 1.7 a algunos elementos se les asigna más de un valor de χ^P. Esto es debido a que la capacidad electrón-atrayente de un elemento varía según sea su estado de oxidación (*véase*); recordemos que la definición de Pauling de χ^P se refiere a un átomo *en un compuesto*. Los valores de electronegatividad también varían con el orden de enlace. Así, para el C, χ^P tiene los valores de 2.5 para un enlace C–C, 2.75 para un enlace C=C y 3.3 para un enlace C≡C. En la mayor parte de los casos es suficiente con el valor de $\chi^P(C) = 2.6$, aunque esta variación subraya el hecho de que dichos valores deben utilizarse con precaución.

A partir del concepto original de electronegatividad, se han ideado diferentes escalas fundamentadas en diferentes principios básicos. Nos centraremos en dos de las más comúnmente utilizadas, la escala de Mulliken y la de Allred y Rochow; los valores de χ de estas escalas *no son directamente comparables* con los valores de Pauling, aunque las *tendencias* de esos valores son similares (Figura 1.24). Las escalas pueden ajustarse para hacerlas comparables con la escala de Pauling.

Valores de electronegatividad de Mulliken, χ^M

Uno de los enfoques más sencillos de la electronegatividad es el de Mulliken que toma el valor de χ^M para un átomo como la me-

Tabla 1.7 Valores de electronegatividad de Pauling (χ^P) para los elementos de los bloques *s* y *p*.

Grupo 1	Grupo 2		Grupo 13	Grupo 14	Grupo 15	Grupo 16	Grupo 17
H 2.2							
Li 1.0	Be 1.6		B 2.0	C 2.6	N 3.0	O 3.4	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3		Al(III) 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
K 0.8	Ca 1.0		Ga(III) 1.8	Ge(IV) 2.0	As(III) 2.2	Se 2.6	Br 3.0
Rb 0.8	Sr 0.9	(elementos del bloque *d*)	In(III) 1.8	Sn(II) 1.8 Sn(IV) 2.0	Sb 2.1	Te 2.1	I 2.7
Cs 0.8	Ba 0.9		Tl(I) 1.6 Tl(III) 2.0	Pb(II) 1.9 Pb(IV) 2.3	Bi 2.0	Po 2.0	At 2.2

dia de los valores de la primera energía de ionización, EI_1 y la primera afinidad electrónica, AE_1 (Ecuación 1.35).

$$\chi^M = \frac{EI_1 + AE_1}{2} \quad \text{donde } EI_1 \text{ y } AE_1 \text{ están en eV} \qquad (1.35)$$

Valores de electronegatividad de Allred-Rochow, χ^{AR}

Allred y Rochow tomaron como medida de la electronegatividad de un átomo la fuerza electrostática ejercida por la carga nuclear efectiva Z_{ef} (estimada según las reglas de Slater, *véase*) sobre los electrones de valencia. Dichos electrones se supone que residen a una distancia del núcleo igual al radio covalente, r_{cov}, del átomo. La Ecuación 1.36 da el método para calcular los valores de electronegatividad de Allred-Rochow, χ^{AR}.

$$\chi^{AR} = \left(3590 \times \frac{Z_{ef}}{r_{cov}^2}\right) + 0.744 \quad \text{donde } r_{cov} \text{ está en pm} \qquad (1.36)$$

Sin embargo, dado que las reglas de Slater son en parte empíricas y no se dispone de los radios covalentes para algunos elementos, la escala de Allred-Rochow no es más rigurosa o completa que la de Pauling.

Electronegatividad: observaciones finales

A pesar de la dudosa base científica de los tres métodos que se acaban de describir, las tendencias de las electronegatividades obtenidas según dichos métodos están de acuerdo en líneas generales, tal como se muestra en la Figura 1.24. La escala más útil en química inorgánica es probablemente la escala de Pauling que, al estar basada empíricamente en datos termoquímicos, puede utilizarse razonablemente para predecir datos similares. Por ejemplo, si las electronegatividades de dos elementos X e Y han sido obtenidas a partir de las entalpías de enlace covalente sencillo de HX, HY, X_2, Y_2 y H_2, podemos estimar la entalpía de disociación de enlace para XY con un grado de fiabilidad bastante bueno.

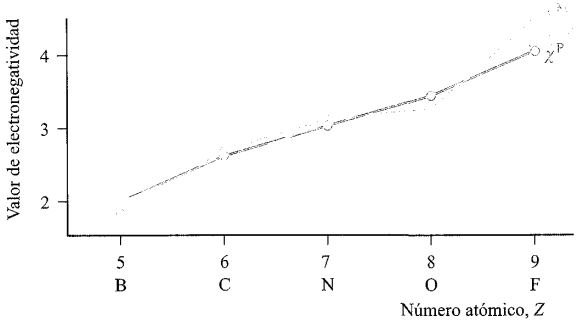


Fig. 1.24 Aunque el valor de electronegatividad para un elemento dado a partir de escalas diferentes no es de esperar que sea el mismo, las *tendencias* de estos valores a lo largo de una serie de elementos son comparables. Esto se ilustra para los valores de χ^P (Pauling, rojo); χ^M (Mulliken, verde); y χ^{AR} (Allred-Rochow, azul) para los elementos del primer periodo del bloque *p*.

Ejemplo resuelto 1.11 Estimación de la entalpía de disociación de enlace a partir de los valores de χ^P

Utilizando los datos siguientes, estimar un valor para D(Br–F):
D(F–F) = 158 kJ mol^{-1} D(Br–Br) = 224 kJ mol^{-1}
χ^P(F) = 4.0 χ^P(Br) = 3.0

En primer lugar, utilizar los valores de χ^P para obtener ΔD:

$$\sqrt{\Delta D} = \chi^P(\text{F}) - \chi^P(\text{Br}) = 1.0$$

$$\Delta D = 1.0^2 = 1.0$$

Esto da el valor en eV; pasarlo a kJ mol^{-1}:

$$1.0 \text{ eV} \approx 96.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ΔD se define de la manera siguiente:

$$\Delta D = [D(\text{Br–F})_{\text{experimental}}] - \{\tfrac{1}{2} \times [D(\text{Br–Br}) + D(\text{F–F})]\}$$

Por tanto, la estimación de D(Br–F) viene dada por:

$$D(\text{Br–F}) = \Delta D + \{\tfrac{1}{2} \times [D(\text{Br–Br}) + D(\text{F–F})]\}$$

$$= 96.5 + \{\tfrac{1}{2} \times [224 + 158]\}$$

$$= 287.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

[Esto es comparable en el valor experimental de 250.2 kJ mol^{-1}.]

Ejercicios de autoevaluación

1. Utilizar los siguientes datos para estimar la entalpía de disociación de enlace de BrCl: D(Br–Br) = 224 kJ mol^{-1}; D(Cl–Cl) = 242 kJ mol^{-1}; χ^P(Br) = 3.0; χ^P(Cl) = 3.2.
[*Respuesta* ≈237 kJ mol^{-1}; valor experimental real = = 218 kJ mol^{-1}]

2. Utilizar los siguientes datos para estimar la entalpía de disociación de enlace de HF: D(H–H) = 436 kJ mol^{-1}; D(F–F) = 158 kJ mol^{-1}; χ^P(H) = 2.2; χ^P(F) = 4.0.
[*Respuesta* ≈610 kJ mol^{-1}; valor experimental real = = 570 kJ mol^{-1}]

3. Estimar la entalpía de disociación de enlace de ICl suponiendo que χ^P (I) = 2.7, χ^P (Cl) = 3.2; D(I–I) y D(Cl–Cl) = 151 y 242 kJ mol^{-1}, respectivamente.
[*Respuesta* 221 kJ mol^{-1}]

En este libro evitamos en la medida de lo posible el uso del concepto de electronegatividad y basamos la sistematización de la química inorgánica descriptiva en magnitudes termoquímicas firmemente definidas y medidas independientemente, tales como energía de ionización, afinidad electrónica, energía de disociación de enlace, energía reticular y entalpía de hidratación. Sin embargo, es inevitable mencionar en algún momento los valores de electronegatividad.

1.16 Momento dipolar

Moléculas diatómicas polares

La distribución simétrica de los electrones en el enlace de una molécula diatómica homonuclear hace que el enlace sea *no polar*. En una molécula diatómica heteronuclear, la capacidad electrón-atrayente de los dos átomos puede ser diferente y los electrones de enlace son atraídos hacia el átomo más electronegativo. El enlace es *polar* y posee un *momento dipolar eléctrico* (μ). Hay que tener cuidado y no confundir momento dipolar *eléctrico* y *magnético* (*véase* [illegible]).

El momento dipolar de una molécula diatómica XY viene dado por la Ecuación 1.37 donde d es la distancia entre las cargas electrónicas puntuales (es decir, la separación internuclear), e es la carga del electrón (1.602×10^{-19} C) y q es la carga puntual. La unidad en el SI de μ es el culombio metro (C m) pero por comodidad μ se suele dar en debyes (D), siendo 1 D = 3.336×10^{-30} C m.

$$\mu = q \times e \times d \qquad (1.37)$$

Ejemplo resuelto 1.12 Momento dipolar

El momento dipolar de una molécula de HBr en fase gas es 0.827 D. Determinar la distribución de carga en esta molécula si la longitud de enlace es 141.5 pm. (1 D = 3.336×10^{-30} C m)

Para obtener la distribución de carga tenemos que obtener q por medio de la expresión:

$$\mu = qed$$

Las unidades deben ser consistentes:

$$d = 141.5 \times 10^{-12} \text{ m}$$

$$\mu = 2.779 \times 10^{-30} \text{ Cm}$$

$$q = \frac{\mu}{ed}$$

$$= \frac{2.779 \times 10^{-30}}{1.602 \times 10^{-19} \times 141.5 \times 10^{-12}}$$

$$= 0.123 \text{ (sin unidades)}$$

La distribución de carga puede escribirse $\overset{+0.123}{\text{H}}\!\!-\!\!\!-\overset{-0.123}{\text{Br}}$ ya que sabemos que el Br es más electronegativo que el H.

Ejercicios de autoevaluación

1. La longitud de enlace en HF es 92 pm y el momento dipolar 1.83 D. Determinar la distribución de carga en la molécula.
[*Respuesta* $\overset{+0.41}{\text{H}}\!\!-\!\!\!-\overset{-0.41}{\text{F}}$]

2. La longitud de enlace en ClF es 163 pm. Si la distribución de carga es $\overset{+0.11}{\text{Cl}}\!\!-\!\!\!-\overset{-0.11}{\text{F}}$, demostrar que el momento dipolar molecular es 0.86 D.

El resultado del Ejemplo resuelto 1.12 indica que la distribución de carga en HBr es tal que 0.123 electrones han sido transferidos del H al Br. La separación de carga parcial en una molécula diatómica polar puede representarse utilizando los símbolos δ^+ y δ^- asignados a los correspondientes centros nucleares y una flecha representa la dirección en la que actúa el momento dipolar. Por convenio, la flecha va del extremo δ^- del enlace al δ^+, que es lo contrario a lo que constituye una costumbre muy arraigada en química. Esto se muestra para HF en la estructura **1.14**. Recuérdese que el momento dipolar es una magnitud vectorial.

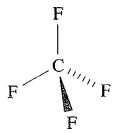
(1.14)

Advertencia: los intentos para calcular el grado de carácter iónico de un enlace en moléculas diatómicas heteronucleares a partir del momento dipolar observado y los momentos calculados basándose en la separación de cargas, no tienen en cuenta los efectos de los pares de electrones solitarios y son por tanto de dudosa validez. Los considerables efectos de los pares solitarios se ilustran en el Ejemplo 3.

Momento dipolar molecular

La polaridad es una *propiedad molecular*. En especies poliatómicas, el momento dipolar resultante depende de la magnitud y de la dirección relativa de todos los momentos dipolares de los enlaces de la molécula. Además, los pares de electrones sin compartir pueden contribuir de manera considerable al valor global de μ. A continuación se consideran tres ejemplos utilizando los valores de electronegatividad de Pauling de los átomos involucrados para dar una indicación de las polaridades individuales de enlace. Esto resulta útil pero deben tomarse precauciones ya que puede conducir a resultados falsos; por ejemplo, cuando no se tiene en cuenta la multiplicidad del enlace al asignar valores de χ^P. Los valores experimentales de momentos dipolares eléctricos moleculares se determinan por espectroscopía de microondas u otros métodos espectroscópicos.

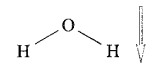
Ejemplo 1: CF_4



(1.15)

Los valores de χ^P(C) y χ^P(F) son 2.6 y 4.0, respectivamente indicando que cada enlace C–F es polar en el sentido $C^{\delta+}$–$F^{\delta-}$. La molécula CF_4 (**1.15**) es tetraédrica y los momentos de los cuatro enlaces (cada uno de ellos, un vector de magnitud equivalente) se oponen y cancelan entre sí. El efecto de los pares solitarios del F también se cancela y el resultado global es que CF_4 no es polar, es apolar.

Ejemplo 2: H_2O



(1.16)

Para O y H, χ^P = 3.4 y 2.2, respectivamente mostrando que cada enlace O–H es polar en el sentido $O^{\delta-}$–$H^{\delta+}$. Como la molécula de H_2O no es lineal, la suma de los dos vectores da un momento dipolar resultante que actúa en la dirección indicada en la Estructura 1.16. Además, el átomo de O tiene dos pares de electrones sin compartir que refuerzan el momento global. El valor experimental de μ para H_2O en fase gas es 1.85 D.

Ejemplo 3: NH_3 y NF_3

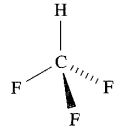
(1.17)

Las moléculas NH_3 y NF_3 tienen una estructura piramidal trigonal (**1.17**) y un momento dipolar de 1.47 y 0.24 D, respectivamente. Esta considerable diferencia puede explicarse considerando los momentos dipolares de los enlaces y los efectos del par solitario del N. Los valores de χ^P(N) y χ^P(H) son 3.0 y 2.2, así que cada enlace es polar en el sentido $N^{\delta-}$–$H^{\delta+}$. El momento dipolar resultante actúa en una dirección que se ve reforzada por el par solitario. El amoniaco es una molécula polar en la que el N lleva una carga parcial negativa. En NF_3, cada enlace N–F es polar en el sentido $N^{\delta+}$–$F^{\delta-}$ ya que el F es más electronegativo (χ^P(F) = 4.0) que el N. El momento dipolar resultante *se opone* al efecto del par solitario lo que hace que la molécula de NF_3 sea mucho menos polar que la de NH_3.

Con toda claridad, la forma molecular es un factor importante al determinar si una molécula es polar o no; los ejemplos siguientes y el Problema 1.31 al final del capítulo tratan también de esto.

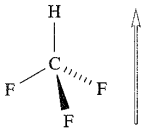
Ejemplo resuelto 1.13 Momento dipolar molecular

Utilizar los valores de electronegatividad de la Tabla 1.7 para determinar si la siguiente molécula es polar o no y, si lo es, en qué dirección actúa el dipolo.



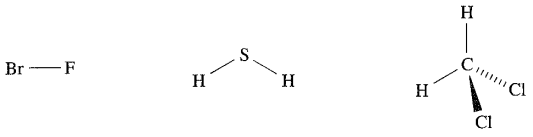
En primer lugar, buscar valores de χ^P en la Tabla 1.7: χ^P(H) = 2.2, χ^P(C) = 2.6, χ^P(F) = 4.0. La molécula por tanto es

polar, los átomos de F llevan δ^- y el momento dipolar actúa como se muestra a continuación:

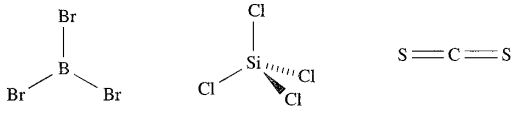


Ejercicios de autoevaluación

1. Utilizar los valores de electronegatividad de la Tabla 1.7 para confirmar que cada una de las siguientes moléculas es polar. Dibujar diagramas para mostrar la dirección de los momentos dipolares de las moléculas.



2. Explicar por qué ninguna de las siguientes moléculas es polar.



1.17 Teoría OM: moléculas diatómicas heteronucleares

En esta sección volvemos a la teoría OM y la aplicaremos a moléculas diatómicas heteronucleares. En los diagramas de interacción de orbitales dibujados en la Sección 1.13 para moléculas diatómicas *homonucleares*, los OM resultantes tenían contribuciones *iguales* de cada orbital atómico involucrado. Esto se representa en la Ecuación 1.27 para el OM enlazante en H_2 por el hecho de que las funciones de onda ψ_1 y ψ_2 contribuyen en la misma medida a ψ_{OM} y las representaciones de los OM en H_2 (Figura 1.18) muestran orbitales *simétricos*. Ahora examinaremos ejemplos representativos de especies diatómicas en las cuales los OM pueden tener contribuciones atómicas *diferentes*, que es el caso de moléculas diatómicas heteronucleares.

En primer lugar, hay que considerar probable encontrar restricciones cuando nos enfrentamos a la posibilidad de combinar tipos diferentes de orbitales atómicos.

¿Qué interacciones entre orbitales se deben considerar?

Al principio de la Sección 1.13 enunciamos algunas condiciones generales que deben cumplirse para que las interacciones de orbitales tengan lugar de manera eficiente. Se estableció que dichas interacciones están permitidas si las *simetrías* de los orbitales atómicos son compatibles entre sí. En nuestro enfoque del enlace en una molécula diatómica, supusimos que solo se tienen que considerar las interacciones entre orbitales atómicos *similares*; por ejemplo, $2s$–$2s$, $2p_z$–$2p_z$. Tales interacciones tienen *simetría permitida* y, además, en una molécula diatómica *homonuclear* la energía de los orbitales atómicos similares de los dos átomos es exactamente la misma.

En una molécula diatómica heteronuclear, a menudo encontramos el caso de dos átomos que tienen diferentes grupos base de orbitales o grupos de orbitales atómicos similares con diferente energía. Por ejemplo, en CO, aunque C y O poseen orbitales atómicos de valencia $2s$ y $2p$, la mayor carga nuclear efectiva del O significa que sus orbitales atómicos tienen menor energía que los del C. Antes de ver con más detenimiento algunos ejemplos de especies diatómicas heteronucleares, vamos a considerar brevemente algunas interacciones entre orbitales permitidas o no permitidas por simetría. Es importante recordar que estamos considerando estas propiedades de simetría *respecto al eje internuclear*. En la discusión anterior sobre moléculas diatómicas homonucleares (por ejemplo, Figura 1.21), se ignoró la posibilidad de solapamiento entre orbitales p_x y p_y. Dicha interacción entre orbitales atómicos p perpendiculares (Figura 1.25a) daría una integral de solapamiento igual a cero. Análogamente, para núcleos situados en el eje z, la interacción entre orbitales p_x y p_z o p_y y p_z, daría un solapamiento nulo. La interacción entre un orbital atómico s y uno p *podría* ocurrir dependiendo de la orientación del orbital p. En la Figura 1.25b, el solapamiento sería parcialmente enlazante y parcialmente antienlazante, siendo el efecto resultante una interacción *no enlazante*. Por otra parte, la Figura 1.25c muestra una interacción s–p que *está* permitida por simetría. Si esto conduce o no a un solapamiento efectivo depende de las energías relativas de los orbitales atómicos. Esto se ilustra en la Figura 1.26 para una molécula diatómica XY. Supongamos

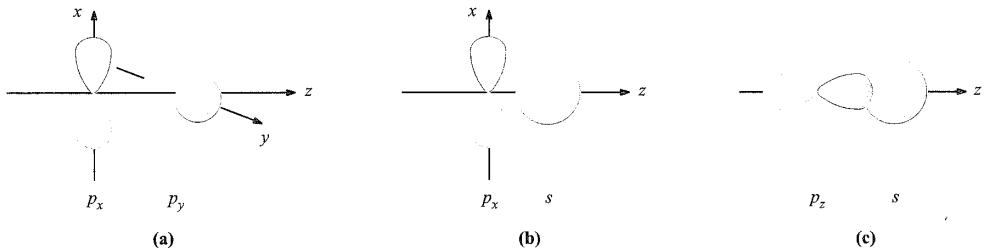


Fig. 1.25 El solapamiento entre orbitales atómicos no está siempre permitido por simetría. Las combinaciones (a) y (b) conducen a situaciones no enlazantes pero (c) está permitida por simetría y da lugar a una interacción enlazante.

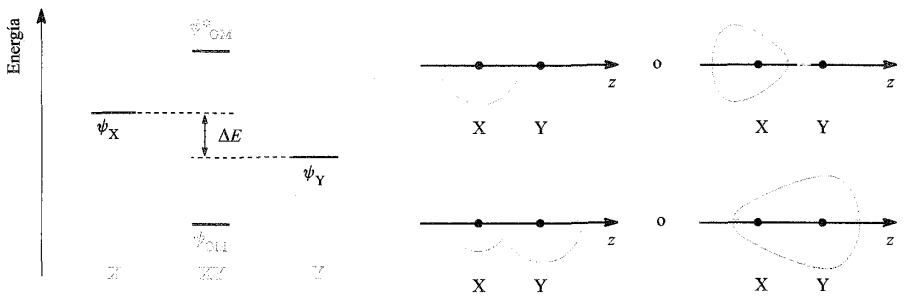


Fig. 1.26 Las energías relativas de los orbitales atómicos de X e Y van a dictar si una interacción (formalmente permitida por simetría) conducirá a un solapamiento eficaz o no. En este caso, se produce interacción pero la contribución de ψ_Y a ψ_{OM} es mayor que la de ψ_X; por el contrario, ψ_X contribuye al OM antienlazante más que ψ_Y. Los diagramas de la derecha proporcionan representaciones de los OM enlazante y antienlazante.

que la interacción entre ψ_X y ψ_Y está permitida por simetría; la energía de los orbitales no es la misma pero es lo suficientemente parecida como para que el solapamiento entre los orbitales sea eficaz. El diagrama de interacción de los orbitales muestra que la energía del OM enlazante está más cerca de $E(\psi_Y)$ que de $E(\psi_X)$ y, como consecuencia, el orbital enlazante posee *mayor carácter Y que X*. Esto se expresa en la Ecuación 1.38 en la que $c_2 > c_1$. Para el OM antienlazante, la situación es la opuesta y ψ_X contribuye más que ψ_Y; en la Ecuación 1.39, $c_3 > c_4$.

$$\psi_{OM} = N[(c_1 \times \psi_X) + (c_2 \times \psi_Y)] \qquad (1.38)$$

$$\psi^*_{OM} = N^*[(c_3 \times \psi_X) + (c_4 \times \psi_Y)] \qquad (1.39)$$

La separación de energía ΔE en la Figura 1.26 es crítica. Si es grande, la interacción entre ψ_X y ψ_Y no será eficaz (la integral de solapamiento es muy pequeña). En el caso extremo, no hay interacción en absoluto y tanto ψ_X como ψ_Y aparecen en la molécula XY como orbitales atómicos *no enlazantes* sin perturbar. Ilustramos esta situación a continuación.

Fluoruro de hidrógeno

Las configuraciones en el estado fundamental de H y F son $1s^1$ y $[He]2s^22p^5$ respectivamente. Como $Z_{ef}(F) > Z_{ef}(H)$, las energías de los orbitales atómicos $2s$ y $2p$ del F son considerablemente más bajas que la del orbital atómico $1s$ del H (Figura 1.27).

Ahora tenemos que considerar qué interacciones de los orbitales atómicos están permitidas por simetría y a continuación preguntarnos si los orbitales atómicos son lo suficientemente parecidos en energía. En primer lugar se define el conjunto de ejes para los orbitales; supongamos que los núcleos están en el eje z. El solapamiento entre los orbitales $1s$ del H y $2s$ del F está permitido por simetría, pero la separación de energía es muy grande (obsérvese el corte en el eje de energía de la Figura 1.27). El solapamiento entre los orbitales atómicos $1s$ del H y $2p_z$ del F también está permitido por simetría y existe una similitud razonable en las energías de los orbitales. Como indica la Figura 1.27, tiene lugar una interacción que conduce a OM σ y σ^*; el orbital σ tiene más carácter F que H. Hay que observar que debido a que HF es *no centrosimétrica* (*véase*), la notación de simetría para los orbitales de HF *no* supone la designación g y u. Los dos orbitales atómicos $2p_x$ y $2p_y$ del F se convierten en orbitales no enlazantes en HF ya que no es posible una interacción neta enlazante con el orbital atómico $1s$ del H. Una vez construido el diagrama de interacción de orbitales, se acomodan los ocho electrones de valencia de la manera mostrada en la Figura 1.27, dando un orden de enlace 1 para HF. El diagrama de OM de HF indica que la densidad electrónica es mayor cerca del núcleo del F que del H; el modelo es consistente con un enlace polar H–F en el sentido $H^{\delta+}$–$F^{\delta-}$. [Dibujar representaciones gráficas de los OM σ y σ^* en HF. consultar la Figura 1.26].

Monóxido de carbono

En el Capítulo 23 se trata de la química de los compuestos que contienen enlaces metal-carbono (*compuestos organometálicos*) de los cuales los *carbonilos metálicos* del tipo $M_x(CO)_y$ constituyen un grupo. Para investigar cómo se enlaza el CO a los

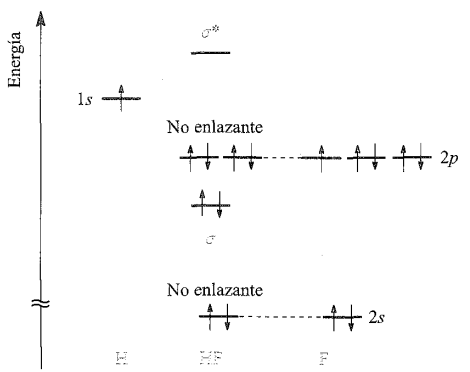


Fig. 1.27 Diagrama de interacción de orbitales para la formación de HF. Solo se muestran los orbitales atómicos y electrones de valencia. El corte en el eje vertical (energía) indica que la energía del orbital atómico $2s$ del F es mucho más baja de lo que en realidad se muestra.

metales, tenemos que comprender la estructura electrónica de la molécula de monóxido de carbono.

Antes de dibujar un diagrama de interacción de orbitales para CO, debemos tener en cuenta lo siguiente:

- $Z_{ef}(O) > Z_{ef}(C)$;
- la energía del orbital atómico 2*s* del O es más baja que la del orbital atómico 2*s* del C;
- el nivel 2*p* en el O es de menor energía que en el C;
- la separación de energía 2*s* − 2*p* en el O es mayor que en el C (Figura 1.22).

Podríamos construir un diagrama de interacción de orbitales aproximado suponiendo que solo tiene lugar el solapamiento 2*s*-2*s* y el 2*p*-2*p* pero, como resultado de la energía relativa de los orbitales atómicos, esa imagen es demasiado sencilla. La Figura 1.28a da una representación de OM más exacta de la estructura electrónica de CO obtenida de forma computacional aunque incluso ésta es excesivamente simplificada. La Figura 1.28b ilustra de manera más completa el alcance de la mezcla de orbitales pero, para nuestra discusión, es suficiente la versión simplificada de la Figura 1.28a. Dos de las características más importantes a tener en cuenta son:

- El OM ocupado de mayor energía (HOMO) es σ enlazante y en él predomina el carácter *carbono*; la ocupación de este OM crea en efecto un par solitario dirigido hacia fuera centrado en el C.
- Un par de OM degenerado $\pi^*(2p)$ constituyen los OM sin ocupar de menor energía (LUMO); cada OM tiene más carácter C que O.

En la Figura 1.28 se dan las representaciones gráficas del HOMO y de uno de los LUMO; consultar el Problema 1.33 al final del capítulo.

HOMO = orbital molecular ocupado de mayor energía
LUMO = orbital molecular sin ocupar de menor energía

1.18 Moléculas isoelectrónicas

Dos especies son *isoelectrónicas* si tienen el mismo número *total* de electrones.

Si dos especies contienen el mismo número de electrones, son *isoelectrónicas*; CH_4, $[BH_4]^-$ y $[NH_4]^+$ son isoelectrónicas ya que cada una de ellas tiene un total de 10 electrones. Otras dos series de especies isoelectrónicas son N_2, CO $[NO]^+$, así como $[SiF_6]^{2-}$, $[PF_6]^-$, y SF_6.

La palabra *isoelectrónica* se utiliza frecuentemente con el significado de «el mismo número de *electrones de valencia*», aunque en sentido estricto dicho uso debería ser siempre matizado; por ejemplo, HF, HCl y HBr son isoelectrónicas *con respecto a sus electrones de valencia.*

El principio isoelectrónico es sencillo pero importante. A menudo especies que son isoelectrónicas poseen la misma estructura y son *isoestructurales*. Sin embargo, si el término se utiliza de forma aproximada y se consideran solo los electrones de valencia, puede que no se cumpla esa expectativa. Con respecto a los electrones de valencia, CO_2 y SiO_2 son isoelectrónicas, pero mientras que CO_2 es una molécula lineal, SiO_2 posee una estructura infinita en la cual el Si tiene un número de coordinación de 4 (*véase*).

1.19 Geometría molecular y el modelo RPECV

Teoría de la repulsión entre los pares de electrones de la capa de valencia

La geometría de las moléculas que contienen un átomo central del bloque *p* suele estar controlada por el número de electrones de la capa de valencia del átomo central. La teoría de *repulsión de pares de electrones de la capa de valencia* (RPECV) proporciona un modelo sencillo para predecir la forma de dichas especies. El modelo combina ideas originales de Sidgwick y Powell con ampliaciones desarrolladas por Nyholm y Gillespie y puede resumirse así:

- Todos los pares de electrones de la capa de valencia del átomo central E en una molécula EX_n que contiene enlaces sencillos E–X son importantes estereoquímicamente y las repulsiones entre ellos determinan la geometría molecular.
- Las repulsiones electrón-electrón disminuyen según la secuencia:

  par solitario-par solitario > par solitario-par enlazante > par enlazante-par enlazante.

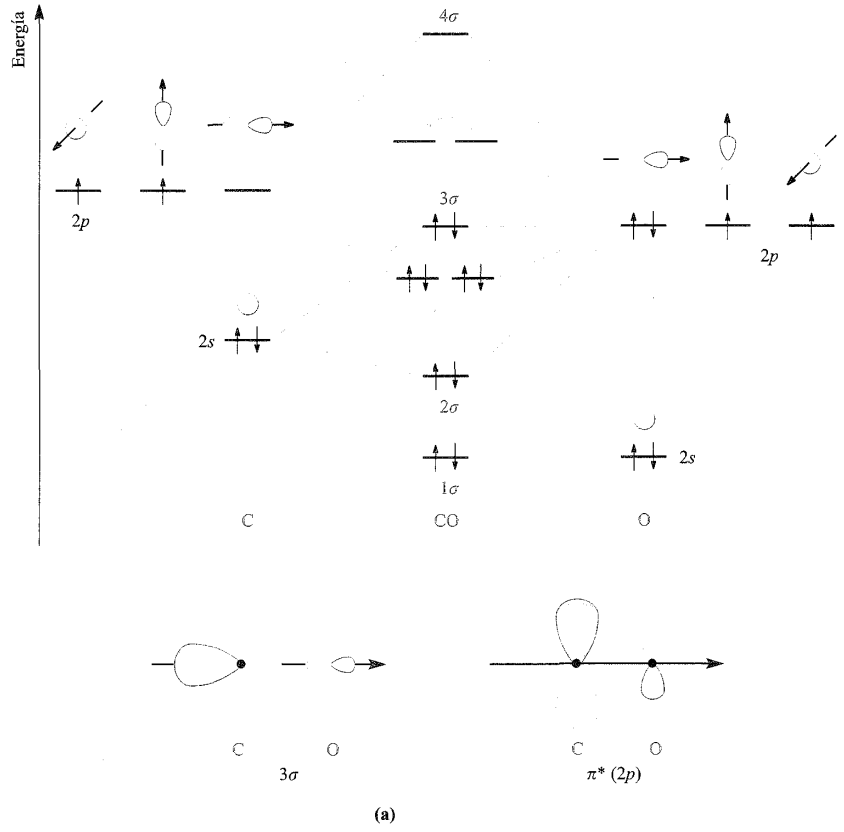
- Cuando el átomo central E está involucrado en la formación de enlaces múltiples con los átomos X, las repulsiones electrón-electrón disminuyen en el orden:

  enlace triple-enlace sencillo > enlace doble-enlace sencillo > enlace sencillo-enlace sencillo.

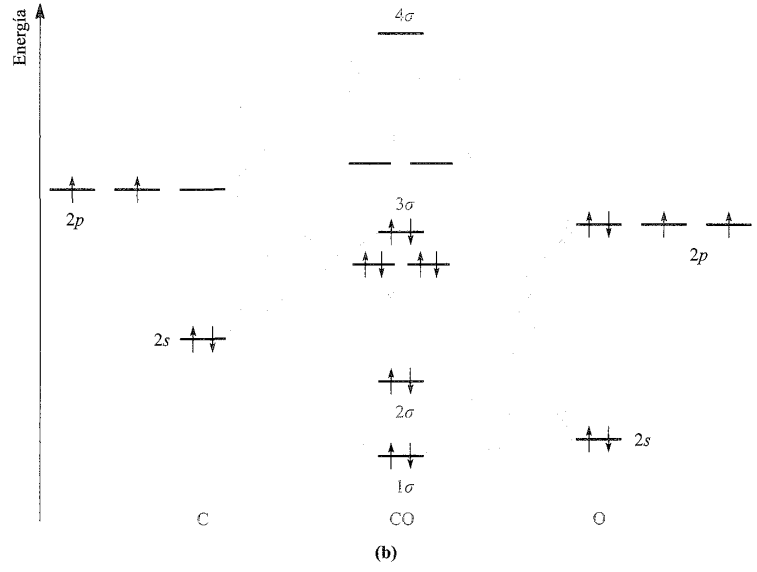
- Las repulsiones entre los pares enlazantes en EX_n dependen de la diferencia de electronegatividad entre E y X; las repulsiones electrón-electrón serán menores cuanto más alejada del átomo central E esté la densidad electrónica del enlace E–X.

La teoría RPECV funciona mejor para haluros sencillos de los elementos del bloque *p*, pero puede aplicarse también a especies con otros sustituyentes. Sin embargo, el modelo *no* tiene en cuenta *factores estéricos* (es decir, el tamaño relativo de los sustituyentes).

En una molécula EX_n, hay una disposición de mínima energía para un número determinado de pares de electrones. En $BeCl_2$ (Be, grupo 2), las repulsiones entre los dos pares de electrones de la capa de valencia del Be están minimizadas si la unidad Cl–Be–Cl es lineal. En BCl_3 (B, grupo 13), las repulsiones electrón-electrón están minimizadas si se adopta una disposición trigonal-plana de los pares de electrones (y por tanto de los átomos de Cl). Las estructuras de la columna izquierda de la Figura 1.29 representan las estructuras de mínima energía para moléculas EX_n siendo $n = 2 - 8$ y en las que no hay pares de electrones sin compartir asociados con E. La Tabla 1.8 da representaciones



(a)



(b)

Fig. 1.28 (a) Diagrama simplificado de interacción de orbitales para CO que tiene en cuenta en alguna medida el efecto de mezcla de orbitales. Se utiliza una notación 1σ, 2σ... con preferencia a $\sigma(2s)$... ya que algunos orbitales tienen tanto carácter *s* como *p*. (b) Un diagrama de interacción de orbitales más riguroso (aunque todavía cualitativo) para CO.

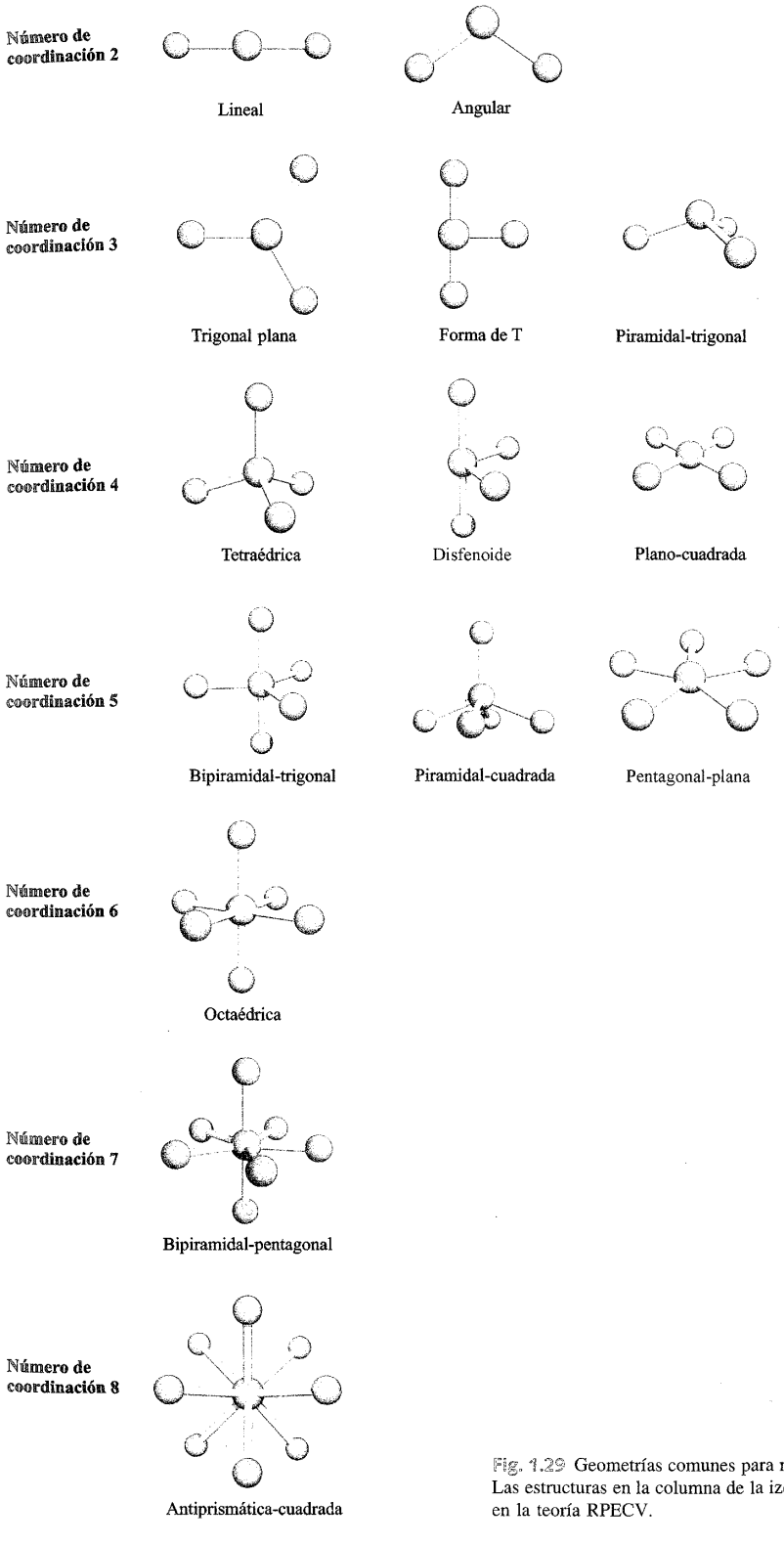
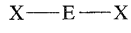
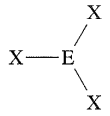
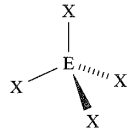
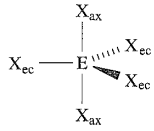
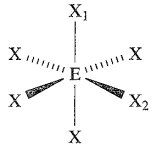
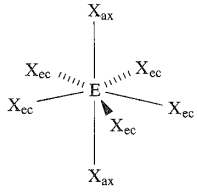
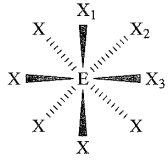
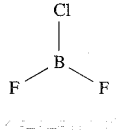


Fig. 1.29 Geometrías comunes para moléculas del tipo EX_n o iones del tipo $[EX_n]^{m+/-}$. Las estructuras en la columna de la izquierda son las geometrías «precursoras» utilizadas en la teoría RPECV.

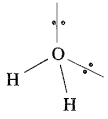
Tabla 1.8 Geometrías «precursoras» para moléculas EX_n (n = 2-8).

Fórmula EX_n	Número de coordinación del átomo E	Forma	Representación espacial	Ángulo de enlace ideal (∠–X–E–X)/grados
EX_2	2	Lineal		180
EX_3	3	Trigonal plana		120
EX_4	4	Tetraédrica		109.5
EX_5	5	Bipiramidal-trigonal		$\angle X_{ax}–E–X_{ec} = 90$ $\angle X_{ec}–E–X_{ec} = 120$
EX_6	6	Octaédrica		$\angle X_1–E–X_2 = 90$
EX_7	7	Bipiramidal-pentagonal		$\angle X_{ax}–E–X_{ec} = 90$ $\angle X_{ec}–E–X_{ec} = 72$
EX_8	8	Antiprismática-cuadrada		$\angle X_1–E–X_2 = 78$ $\angle X_1–E–X_3 = 73$

adicionales de estas estructuras junto con sus ángulos de enlace *ideales*. Los ángulos de enlace ideales son de esperar cuando todos los sustituyentes X son idénticos pero por ejemplo en BF_2Cl (**1.18**) hay algo de distorsión ya que el Cl es más grande que el F y la forma es solo *aproximadamente* trigonal-plana.



(1.18)



(1.19)

La presencia de los pares solitarios se tiene en cuenta utilizando las pautas dadas anteriormente y las «estructuras precursoras» de la Figura 1.29. En el H_2O (**1.19**) las repulsiones entre los dos pares de electrones enlazantes y los dos pares solitarios conducen a una disposición tetraédrica pero, debido a la desigualdad entre interacciones par solitario-par solitario, par solitario-par enlazante y par enlazante-par enlazante, se origina una distorsión respecto a la disposición ideal que está de acuerdo con el ángulo de enlace H–O–H observado de 104.5°.

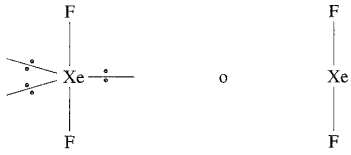
Ejemplo resuelto 1.14 Teoría RPECV

Predecir las estructuras de (a) XeF_2 y (b) $[XeF_5]^-$.

El Xe está en el grupo 18 y posee ocho electrones en su capa de valencia. El F está en el grupo 17, tiene siete electrones de valencia y forma un enlace covalente sencillo. Antes de aplicar el modelo RPECV, decidir cuál es el átomo central de la molécula. En las dos, XeF_2 y $[XeF_5]^-$, Xe es el átomo central.

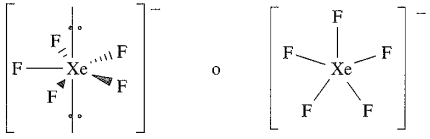
(a) XeF_2. Dos de los ocho electrones de valencia del átomo de Xe se utilizan para el enlace (dos enlaces sencillos Xe–F) y por tanto alrededor del Xe hay dos pares de electrones enlazantes y tres pares solitarios.

La geometría precursora es una bipirámide trigonal (Figura 1.29) con los tres pares solitarios en el plano ecuatorial para minimizar las repulsiones par solitario-par solitario. La molécula XeF_2 es por tanto lineal:



(b) $[XeF_5]^-$. El electrón de la carga negativa se incluye por conveniencia en la capa de valencia del átomo central. Cinco de los nueve electrones de valencia se utilizan para el enlace y alrededor del Xe central hay cinco pares de electrones enlazantes y dos pares de electrones solitarios.

La geometría precursora es una bipirámide pentagonal (Figura 1.29) con los dos pares solitarios opuestos entre sí para minimizar las repulsiones par solitario-par solitario. El anión $[XeF_5]^-$ es por tanto pentagonal-plano:



Cuando se determinan las estructuras por métodos de difracción, se localizan las posiciones de los *átomos*. Así, en términos de un descriptor estructural, XeF_2 es lineal y $[XeF_5]^-$ es pentagonal-plano. En los diagramas anteriores se muestran dos representaciones de cada especie, una de ellas con los pares solitarios para recalcar el origen de la predicción a partir del modelo RPECV.

Ejercicios de autoevaluación

Demostrar que la teoría RPECV está de acuerdo con las siguientes geometrías moleculares:

BCl_3	trigonal plana
$[IF_5]^{2-}$	pentagonal-plana
$[NH_4]^+$	tetraédrica
SF_6	octaédrica
XeF_4	plano-cuadrada
AsF_5	bipiramidal-trigonal
$[BBr_4]^-$	tetraédrica

Estructuras derivadas de una bipirámide trigonal

En esta sección, vamos a considerar las estructuras de especies tales como ClF_3 y SF_4 que tienen cinco pares de electrones en la capa de valencia del átomo central. La estructura determinada experimentalmente de ClF_3 se muestra en la Figura 1.30 y se puede utilizar la teoría RPECV para razonar la disposición en forma de T. La capa de valencia del átomo de Cl contiene tres pares de electrones enlazantes y dos pares solitarios. Si ambos pares solitarios de electrones ocupan posiciones ecuatoriales (*véase*), entonces se obtiene como resultado una molécula ClF_3 en forma de T. La elección de la posición para los pares enlazantes y solitarios tiene como origen la consideración de la diferencia entre los ángulos de enlace X_{ax}–E–X_{eq} y X_{eq}–E–X_{eq} (Tabla 1.8) asociada con la magnitud relativa de las repulsiones par solitario-par solitario, par solitario-par enlazante y par enlazante-par enlazante. De ahí se deduce que los pares solitarios del cloro en ClF_3 ocupen preferentemente posiciones ecuatoriales, donde hay más espacio. La pequeña desviación del ángulo de enlace F–Cl–F del valor ideal de 90° (Tabla 1.8) puede ser atribuida a la repulsión par solitario-par enlazante. La Figura 1.30 también muestra que hay una diferencia significativa entre las longitudes de enlace Cl–F axial y ecuatorial; esta tendencia se observa en una variedad de estructuras de moléculas derivadas de una disposición bipiramidal-trigonal. En PF_5, las longitudes de enlace axial (ax) y ecuatorial (ec) son 158 y 153 pm respectivamente; en SF_4 (**1.20**), son 165 y 155 pm y en BrF_3, 181 y 172 pm[†]. Las variaciones en la longitud de enlace no están restringidas sin embargo a especies derivadas de una bipirámide trigonal. Por ejemplo, en BrF_5 (**1.21**), el átomo de Br está un poco por debajo del plano que contiene los átomos de F ecuatoriales ($\angle F_{ax}$–Br–F_{eq} = 84.5°) y las distancias de enlace Br–F_{ax} y Br–F_{eq} son 168 y 178, respectivamente.

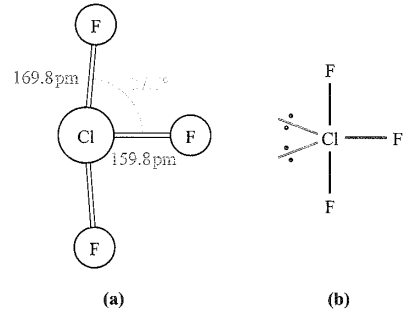
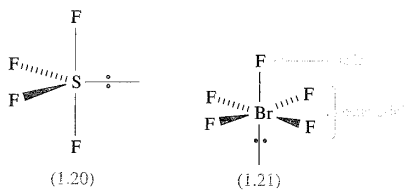


Fig. 1.30 (a) Estructura determinada experimentalmente de ClF_3 y (b) razonamiento de esta estructura utilizando la teoría RPECV.



[†] Para una discusión adicional sobre este tema, *véase*: R. J. Gillespie and P. L. A. Popelier (2001) *Chemical Bonding and Molecular Goemetry*, Oxford University Press, Oxford, Capítulo 4.

Limitaciones de la teoría RPECV

Las generalizaciones del modelo RPECV son útiles pero tienen limitaciones. En esta sección se dan ejemplos que ponen de manifiesto algunos problemas. La teoría RPECV predice que las especies isoelectrónicas IF_7 y $[TeF_7]^-$ tienen estructura bipiramidal-trigonal y esto es lo que se observa. Sin embargo, los datos de difracción de electrones para IF_7 y los de difracción de rayos X para $[Me_4N][TeF_7]$ revelan que los átomos de F ecuatoriales no son coplanares, resultado que no puede predecir el modelo RPECV. Además, en IF_7, las distancias $I–F_{ax}$ e $I–F_{ec}$ son 179 y 186 respectivamente y en $[TeF_7]^-$, la distancia de enlace $Te–F_{ax}$ es 179 pm y las distancias $Te–F_{ec}$ están en el rango 183 a 190 pm.

Entre las especies en las cuales la teoría RPECV parece fallar están $[SeCl_6]^{2-}$, $[TeCl_6]^{2-}$ y $[BrF_6]^-$ (*véase también*). Cuando se caracterizan como sales de metales alcalinos, se encuentra que estos aniones poseen estructuras de *octaedro regular* en *estado sólido*, mientras que la teoría RPECV sugiere formas basadas en siete pares de electrones alrededor del átomo central. Aunque estas estructuras no pueden predecirse fácilmente, podemos explicarlas suponiendo que tienen un par de electrones *estereoquímicamente inactivo*. Pares solitarios estereoquímicamente inactivos se observan en los miembros más pesados de un grupo y la tendencia a que los electrones *s* de la capa de valencia adopten un papel no enlazante en una molécula, se denomina *efecto del par estereoquímicamente inerte*. Análogamente, $[SbCl_6]^-$ y $[SbCl_6]^{3-}$ poseen *ambos* estructuras de octaedro regular. Para terminar, consideremos $[XeF_8]^{2-}$, $[IF_8]^-$ y $[TeF_8]^{2-}$. Como era de esperar por la teoría RPECV, $[IF_8]^-$ y $[TeF_8]^{2-}$ son antiprismas-cuadradas; esta estructura se relaciona con el cubo pero con una cara del cubo girada 45°. Sin embargo, $[XeF_8]^{2-}$ también adopta esta estructura indicando que el par de electrones solitario es estereoquímicamente inactivo.

Es importante darse cuenta de que mientras que la teoría RPECV puede aplicarse a especies del bloque *p*, *no* es adecuada para las del bloque *d* (*véanse*).

Si la presencia de un par solitario de electrones influye en la geometría de una molécula o ion, el par solitario es *estereoquímicamente activo*. Si no tiene ningún efecto, el par solitario es *estereoquímicamente inactivo*. La tendencia a que el par de electrones *s* de *valencia* adopte un papel no enlazante en una molécula o ion, se denomina *efecto del par estereoquímicamente inerte*.

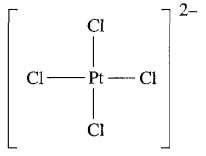
1.20 Forma molecular: isomería geométrica

En esta sección se trata la *isomería geométrica*. Se toman ejemplos tanto de la química de los elementos del bloque *p* como del *d*. En la Sección 19.8 se describe otro tipo de isomería.

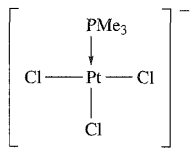
Si dos especies tienen la misma fórmula molecular y la misma estructura básica pero difieren en la disposición espacial de los diferentes átomos o grupos alrededor de un átomo central o un doble enlace, entonces los compuestos son *isómeros geométricos*.

Especies plano-cuadradas

En una especie plano-cuadrada como $[ICl_4]^-$ o $[PtCl_4]^{2-}$ (**1.22**), los cuatro átomos de Cl son equivalentes. De la misma forma, en $[PtCl_3(PMe_3)]^-$ (**1.23**), solo hay una disposición posible de los grupos alrededor del centro Pt(II) plano-cuadrado. (En la se discute el uso de flechas o líneas para indicar los enlaces en compuestos de coordinación).

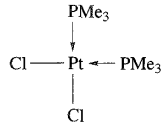


(1.22)

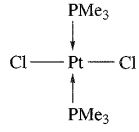


(1.23)

La introducción de dos grupos PMe_3 para dar $[PtCl_2(PMe_3)_2]$ lleva a la posibilidad de dos *isómeros geométricos*, es decir, dos posibles disposiciones espaciales de los grupos alrededor del centro Pt(II) plano-cuadrado. Esto se muestra en las estructuras **1.24** y **1.25**; los nombres *cis* y *trans* hacen referencia a la posición de los grupos Cl (o PMe_3), adyacentes u opuestos entre sí.



(1.24)

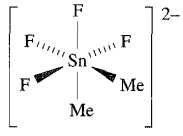


(1.25)

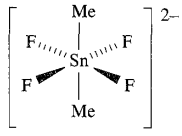
Las especies *plano-cuadradas* de forma general EX_2Y_2 o EX_2YZ pueden tener isómeros *cis* y *trans*.

Especies octaédricas

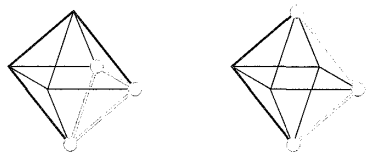
Hay dos tipos de isomería geométrica asociados con las especies octaédricas. En EX_2Y_4, los grupos X pueden estar *cis* o *trans* entre sí como se muestra para $[SnF_4Me_2]^{2-}$ (**1.26** y **1.27**). En estado sólido, el anión de la estructura $[NH_4]_2[SnF_4Me_2]$ está presente como isómero *trans*.



(1.26)



(1.27)

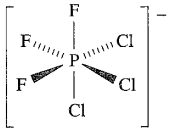


Disposición *facial* — isómero *fac*

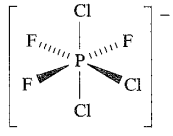
Disposición *meridional* — isómero *mer*

Fig. 1.31 Origen de los nombres de los isómeros *fac* y *mer*. Para mayor claridad, el átomo central no se muestra.

Si una especie octaédrica tiene la fórmula general EX_3Y_3, los grupos X (y también los grupos Y) pueden estar dispuestos definiendo una cara del octaedro o pueden estar en un plano que contenga también el átomo central E (Figura 1.31). Estos isómeros geométricos se denominan *fac* (facial) y *mer* (meridional) respectivamente. En $[PCl_4][PCl_3F_3]$, el anión $[PCl_3F_3]^-$ existe como isómero *fac* y como isómero *mer* (**1.28** y **1.29**).



(1.28)

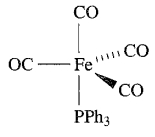


(1.29)

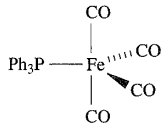
Una especie *octaédrica* que contiene dos grupos idénticos (por ejemplo, del tipo EX_2Y_4) puede poseer una disposición *cis* y *trans* de estos grupos. Una especie octaédrica que contiene tres grupos idénticos (por ejemplo, del tipo EX_3Y_3) puede poseer isómeros *fac* y *mer*.

Especies bipiramidal-trigonales

En una especie bipiramidal-trigonal EX_5, hay dos tipos de átomos X: axial y ecuatorial. Esto conduce a la posibilidad de isómeros geométricos cuando hay más de un tipo de sustituyente unido al átomo central. El pentacarbonilo de hierro, $Fe(CO)_5$, es bipiramidal-trigonal y cuando se cambia un CO por PPh_3, son posibles dos isómeros geométricos dependiendo de si el ligando PPh_3 está en posición axial (**1.30**) o ecuatorial (**1.31**).

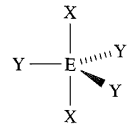


(1.30)

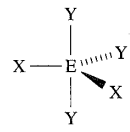


(1.31)

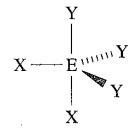
En una especie bipiramidal-trigonal EX_2Y_3, son posibles tres isómeros geométricos (**1.32** a **1.34**) según la posición relativa de los átomos X. Los factores estéricos pueden dictar qué isómero es el preferido para una especie determinada; por ejemplo, en la estructura estática de PCl_3F_2, los átomos de F ocupan las dos posiciones axiales y los átomos de Cl, más grandes, residen en el plano ecuatorial.



(1.32)



(1.33)



(1.34)

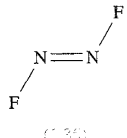
En una especie *bipiramidal-trigonal*, la isomería geométrica se origina por la presencia de posiciones *axiales* y *ecuatoriales*.

Números de coordinación elevados

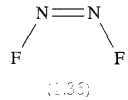
La presencia de posiciones axiales y ecuatoriales en una molécula bipiramidal-pentagonal conduce a isomería geométrica de forma similar a la de una especie bipiramidal-trigonal. En una molécula antiprismática-cuadrada, EX_8, todos los átomos X son idénticos (Figura 1.29). En cuanto hay dos o más átomos o grupos diferentes, por ejemplo EX_6Y_2, pueden darse isómeros geométricos. Como ejercicio, dibujar las cuatro posibilidades para la antiprismática-cuadrada EX_6Y_2.

Enlaces dobles

A diferencia de un enlace sencillo (σ) en el que se supone una libre rotación, en el caso de un enlace doble la rotación no es un proceso de poca energía. La presencia de un enlace doble puede por tanto conducir a isomería geométrica como se observa en N_2F_2. Cada átomo de N lleva un par solitario y forma en enlace sencillo N–F y un enlace doble N=N. Las estructuras **1.35** y **1.36** muestran los isómeros *trans* y *cis*[†], respectivamente, para N_2F_2.



(1.35)



(1.36)

Bibliografía adicional

Química de primer curso: principios básicos

C. E. Housecroft and E. C. Constable (2002) *Chemistry*, 2nd edn, Prentice Hall, Harlow – Un texto de fácil lectura que cubre aspectos fundamentales de química física, inorgánica y orgánica y que da una base detallada de todo lo que se da por sabido en este libro. Va acompañado de una colección de ejercicios de opción múltiple y un manual de soluciones que pueden encontrarse en www.pearsoned.co.uk/housecroft

[†] En química orgánica la nomenclatura IUPAC usa los prefijos (*E*) para la disposición *trans* de los grupos y (*Z*) para la *cis*, pero para compuestos inorgánicos los términos *trans* y *cis* todavía se utilizan.

P. Atkins (2000) *The Elements of Physical Chemistry*, 3rd edn, Oxford University Press, Oxford – Un texto de introducción excelente que cubre importante áreas de química física.

P. Atkins and L. Jones (2000) *Chemistry: Molecules, Matter, and Change*, 4th end, Freeman, New York – Este libro de primer curso es adecuado para repasar temas básicos.

S. S. Zumdahl (1998) *Chemical Principles*, 3rd edn, Houghton Mifflin Company, Boston – Un texto de primer curso útil para tener una perspectiva general de los conceptos básicos.

Métodos físicos

E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin and S. Cradock (1991) *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, 2nd edn, Blackwell Scientific Publications, Oxford – Un libro fácil de leer que da detalles de los importantes métodos que los químicos utilizan para determinar detalles estructurales de los compuestos.

B. K. Hunter and J. K. M. Sanders (1993) *Modern NMR Spectroscopy: A Guide for Chemists*, 2nd edn, Oxford University Press, Oxford – Un texto muy bueno que proporciona la teoría en la que se basan la mayor parte de las técnicas espectroscópicas de RMN que probablemente se va a necesitar junto con este libro.

Mecánica cuántica y enlace

P. Atkins and J. de Paula (2002) *Atkins' Physical Chemistry*, 7th edn, Oxford University Press, Oxford – Este texto proporciona fundamentos sólidos y probados en química física.

R. J. Gillespie and I. Hargittai (1991) *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, Boston – Un libro con numerosos ejemplos que trata el modelo RPECV desde los principios básicos hasta una base mecano-cuántica.

R. J. Gillespie and P. L. A. Popelier (2001) *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, Oxford University Press, Oxford – Un texto que va desde los aspectos fundamentales hasta los aspectos modernos del modelo RPECV y otros modelos de enlace relacionados.

R. McWeeny (1979) *Coulson's Valence*, 3rd edn, Oxford University Press, Oxford – Un tratamiento general del enlace químico con un enfoque matemático detallado.

M. J. Winter (1994) *Chemical Bonding*, Oxford University Press, Oxford – Este texto aborda el enlace químico de forma no matemática y está pensado para estudiantes universitarios de primer curso.

Structure and Bonding (1987) vol. 66 – Un volumen que contiene artículos que tratan diferentes aspectos de la electronegatividad.

Problemas

1.1 Utilizando la lista de isótopos naturales del Apéndice 5, determinar el número de electrones, protones y neutrones presentes en un átomo de cada isótopo de (a) Al, (b) Br y (c) Fe y dar una notación adecuada para mostrar estos datos para cada isótopo.

1.2 El hidrógeno posee tres isótopos pero del tritio (^{3}H), que es radiactivo, se encuentran tan solo 1 en 10^{17} átomos en una muestra de hidrógeno natural. Si el valor de A_r para el hidrógeno es 1.008, estimar el porcentaje de abundancia del protio, ^{1}H, y del deuterio, ^{2}H (o D) en una muestra de hidrógeno natural. Señalar las suposiciones que se hacen. Explicar por qué la respuesta no es la misma que la indicada en el Apéndice 5.

1.3 (a) Utilizando los datos del Apéndice 5, explicar la distribución isotópica mostrada en la Figura1.1b. (b) El espectro de masas de S_8 muestra otros picos a valores más bajos de m/z. Considerando la estructura de S_8 mostrada en la Figura 1.1c, sugerir el origen de estos picos de masa más baja.

1.4 Cuatro de las líneas de la serie de Balmer están a 656.28, 486.13, 434.05 y 410.17 nm. Demostrar que estas longitudes de onda están de acuerdo con la Ecuación 1.4.

1.5 Utilizando el modelo de Bohr, determinar el valor de los radios de la segunda y tercera órbitas del átomo de hidrógeno.

1.6 Escribir los grupos de números cuánticos que definen los orbitales atómicos (a) 1s, (b) 4s, (c) 5s.

1.7 Escribir los tres grupos de números cuánticos que definen los tres orbitales atómicos 3p.

1.8 ¿Cuántos orbitales atómicos forman el grupo con $n = 4$ y $l = 3$? ¿Qué notación se le da a este grupo de orbitales? Escribir un grupo de números cuánticos que defina cada uno de los orbitales de este grupo.

1.9 ¿Cuáles de las siguientes especies son hidrogenoides: (a) H^+; (b) He^+; (c) He^-; (d) Li^+; (e) Li^{2+}?

1.10 (a) ¿Será idéntica la representación de $R(r)$ para el orbital atómico 1s de He^+ a la del átomo de H (Figura 1.5a)? [Pista: consultar la Tabla 1.2] (b) En el *mismo conjunto de ejes*, dibujar representaciones aproximadas de la función $4\pi r^2 R(r)^2$ para H y He^+.

1.11 Utilizando la Ecuación 1.16, determinar la energía de los orbitales atómicos del hidrógeno con $n = 1$, 2, 3, 4 y 5. ¿Qué se puede decir sobre el espaciado relativo de los niveles de energía?

1.12 Escribir (razonándolo) las configuraciones electrónicas en el estado fundamental de (a) Li, (b) F, (c) S, (d) Ca, (e) Ti, (f) Al.

1.13 Dibujar diagramas de energía para mostrar las configuraciones electrónicas en el estado fundamental de solo los electrones de *valencia* en un átomo de (a) F, (b) Al y (c) Mg.

1.14 (a) Escribir una ecuación que defina el proceso al que se refiere el valor de EI_4 del Sn. ¿Este proceso es exotérmico o endotérmico? (b) ¿A qué proceso global se refiere el valor de $(EI_1 + EI_2 + EI_3)$ para el Al?

1.15 Las cuatro primeras energías de ionización de un átomo X son 403, 2633, 3900 y 5080 kJ mol^{-1}. Sugerir a qué grupo pertenece X y razonar la elección.

1.16 En la Figura 1.15 identificar la tendencia en la primera energía de ionización de los elementos al (a) bajar en el grupo 1, (b) bajar en el grupo 13, (c) atravesar el primer

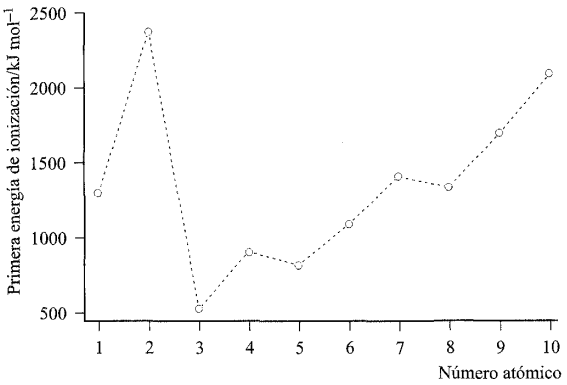


Fig. 1.32 Gráfica para el Problema 1.17.

periodo del bloque *d*, (d) atravesar el periodo de elementos del B al Ne, (e) ir del Xe al Cs y (f) ir del P al S. Razonar cada una de las tendencias descritas.

1.17 La Figura 1.32 muestra los valores de EI_1 para los primeros diez elementos. (a) Marcar cada punto con el símbolo del elemento adecuado. (b) Dar razones detalladas para las tendencias observadas en dichos valores.

1.18 (a) Utilizando los datos de la Tabla 1.5, determinar el valor de ΔH para el proceso:

$$O(g) + 2e^- \rightarrow O^{2-}(g)$$

(b) Comentar la importancia del signo y magnitud de la respuesta a la parte (a) en vista del hecho de que muchos óxidos metálicos con redes iónicas son termodinámicamente estables.

1.19 Escribir estructuras de Lewis para describir el enlace en las siguientes moléculas: (a) F_2; (b) BF_3; (c) NH_3; (d) H_2Se; (e) H_2O_2; (f) $BeCl_2$; (g) SiH_4; (h) PF_5.

1.20 Utilizar el modelo de estructuras de Lewis para deducir el tipo de enlace nitrógeno-nitrógeno presente en (a) N_2H_4, (b) N_2F_4, (c) N_2F_2 y (d) $[N_2H_5]^+$.

1.21 Dibujar las estructuras resonantes para la molécula de O_3. ¿Qué conclusión se puede sacar acerca de la representación global del enlace?

1.22 (a) Utilizar la TEV para describir el enlace en las moléculas diatómicas Li_2, B_2 y C_2. (b) Los datos experimentales muestran que Li_2 y C_2 son diamagnéticas mientras que B_2 es paramagnética. ¿Es el modelo EV consistente con estos hechos?

1.23 Utilizando la TEV y el modelo de estructuras de Lewis, determinar el orden de enlace en (a) H_2, (b) Na_2, (c) S_2, (d) N_2 y (e) Cl_2. ¿Hay alguna ambigüedad al obtener los órdenes de enlace por este método?

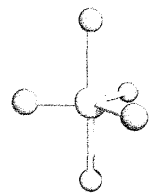


Fig. 1.33 La estructura de SOF_4.

1.24 ¿La TEV indica que la molécula diatómica He_2 es una especie viable? Razonar la respuesta.

1.25 (a) Utilizar la teoría OM para determinar el orden de enlace en $[He_2]^+$ y $[He_2]^{2+}$. (b) ¿La representación OM del enlace en estos iones sugiere que son especies viables?

1.26 Construir un diagrama OM para la formación de O_2; mostrar solo la participación de los orbitales de valencia de los átomos de oxígeno. (b) Utilizar el diagrama para razonar la siguiente tendencia en las longitudes de enlace O–O: O_2, 121 pm; $[O_2]^+$, 112 pm; $[O_2]^-$, 134 pm; $[O_2]^{2-}$, 149 pm. (c) ¿Cuáles de estas especies son paramagnéticas?

1.27 Utilizando los datos de la Tabla 1.7, determinar cuál de los siguientes enlaces covalentes es polar y (si procede) en qué dirección actúa el momento dipolar. (a) N–H; (b) F–Br; (c) C–H; (d) P–Cl; (e) N–Br.

1.28 Elegir *pares* de especies isoelectrónicas en la lista siguiente; no todas las especies tienen «pareja»: HF; CO_2; SO_2; NH_3; PF_3; SF_4; SiF_4; $SiCl_4$; $[H_3O]^+$; $[NO_2]^+$; $[OH]^-$; $[AlCl_4]^-$.

1.29 Utilizar el modelo RPECV para predecir las estructuras de (a) H_2Se, (b) $[BH_4]^-$, (c) NF_3, (d) SbF_5, (e) $[H_3O]^+$, (f) IF_7, (g) $[I_3]^-$, (h) $[I_3]^+$, (i) SO_3.

1.30 Utilizar la teoría RPECV para razonar la estructura de SOF_4 mostrada en la Figura 1.33. ¿Cuáles son los órdenes de enlace de (a) cada enlace S–F y (b) el enlace S–O?

1.31 Determinar la geometría de cada una de las siguientes moléculas y después, utilizando los datos de la Tabla 1.7, decir si se espera que sea polar o no: (a) H_2S; (b) CO_2; (c) SO_2; (d) BF_3; (e) PF_5; (f) *cis*-N_2F_2; (g) *trans*-N_2F_2; (h) HCN.

1.32 Decir si es de esperar que las siguientes especies posean isómeros geométricos y, si es así, dibujar sus estructuras y darles la notación correspondiente: (a) BF_2Cl; (b) $POCl_3$; (c) $MePF_4$; (d) $[PF_2Cl_4]^-$.

Problemas generales

1.33 (a) Escribir estructuras de resonancia para CO eligiendo solo aquellas que se piense que contribuyen de manera significativa al enlace.

(b) La Figura 1.28a muestra un diagrama OM para CO. Se muestran las representaciones esquemáticas de dos OM. Dibujar diagramas similares para los otros seis OM.

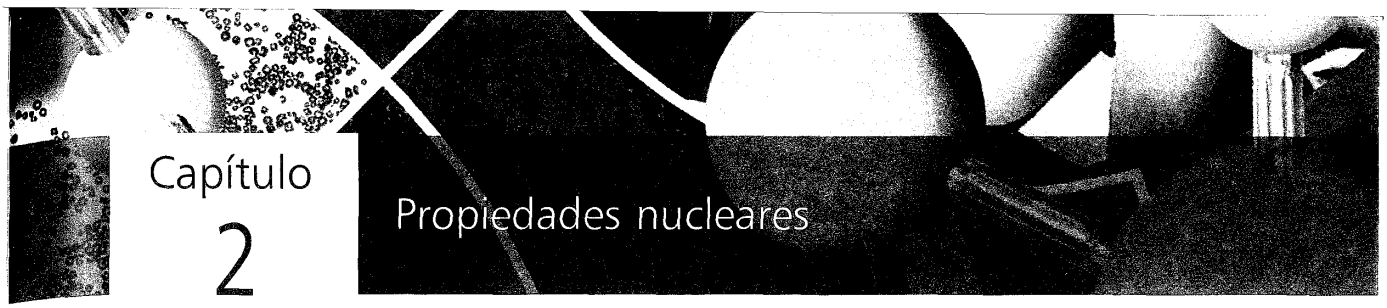
1.34 (a) Por razones estéricas ¿estaría favorecido $[PtCl_2(PPh_3)_2]$ *cis* o *trans*?
(b) Utilizar el modelo RPECV para razonar por qué SNF_3 es tetraédrica pero SF_4 es balancín.
(c) Sugerir por qué KrF_2 es una molécula lineal más que angular.

1.35 Explicar las siguientes observaciones:
(a) IF_5 es una molécula polar.
(b) La primera energía de ionización del K es menor que la del Li.
(c) BI_3 es de forma trigonal plana *mientras* que PI_3 es piramidal-trigonal.

1.36 Sugerir razones para las siguientes observaciones:
(a) La segunda energía de ionización del He es más elevada que la primera a pesar de que ambos electrones se eliminan del orbital atómico 1*s*.
(b) Al calentar N_2F_2 a 373 K se produce un cambio de molécula no polar a polar.
(c) S_2 es paramagnética.

1.37 Explicar cada una de las siguientes observaciones:
(a) El espectro de masas del bromo molecular muestra tres líneas para el ion molecular Br_2^+.
(b) En la estructura del bromo sólido, cada átomo de bromo tiene un vecino más próximo a una distancia de 227 pm y después le siguen varios vecinos a 331 pm.
(c) En la sal formada por reacción de Br_2 y SbF_5, la distancia Br–Br en el ion Br_2^+ es 215 pm, es decir, más corta que en Br_2.

1.38 (a) ¿Cómo tendría que modificarse la Figura 1.9 para mostrar las superficies de contorno para las funciones de onda 2*s* y 3*p* de una especie con un electrón?
(b) «La probabilidad de encontrar el electrón de un átomo de hidrógeno en el estado fundamental a una distancia r del protón es máxima cuando $r = 52.9$ pm». ¿Por qué esta afirmación es compatible con un máximo en el valor de $R(r)$ a $r = 0$?



Capítulo 2 Propiedades nucleares

TEMAS

- Energía de enlace nuclear
- Radiactividad
- Isótopos artificiales
- Reacciones nucleares
- Separación de isótopos radiactivos
- Aplicaciones de los isótopos
- Fuentes de ^{2}H y ^{13}C
- Espectroscopia de resonancia magnética nuclear: *aplicaciones*
- Espectroscopia Mössbauer: aplicaciones

2.1 Introducción

En este capítulo trataremos de las propiedades *nucleares* y de las reacciones en las que participa el núcleo. Cuando tienen lugar de forma natural, dichas transformaciones del núcleo conducen a que éste sea radiactivo; las transformaciones también pueden provocarse artificialmente y la energía liberada en reacciones de fisión nuclear es aprovechada en la industria de los combustibles nucleares. Las técnicas de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) y Mössbauer deben su existencia a las propiedades de determinados núcleos.

2.2 Energía de enlace nuclear

Defecto de masa y energía de enlace

La masa de un átomo de ^{1}H es exactamente igual a la suma de las masas de un protón y un electrón. Sin embargo, la masa atómica de cualquier otro átomo es *menor que* la suma de las masas de los protones, neutrones y electrones presentes. Este *defecto de masa* es una medida de la *energía de enlace* de los protones y neutrones del núcleo; la pérdida de masa y la liberación de energía están relacionadas por la Ecuación de Einstein 2.1. El defecto de masa también se aplica a las reacciones químicas ordinarias, pero en éstas la pérdida de masa es pequeñísima y en general se ignora.

$$\Delta E = \Delta m c^2 \qquad (2.1)$$

donde ΔE = energía liberada, Δm = pérdida de masa y c = velocidad de la luz en el vacío = 2.998×10^{8} m s^{-1}.

Aunque las energías de enlace nuclear se proporcionan en términos de masa *atómica*, sería más lógico obtenerlas a partir de masas *nucleares* ya que el defecto de masa es un fenómeno que se origina por la combinación de las partículas del núcleo. Sin embargo, valores precisos de masas nucleares, diferenciadas de las atómicas, se conocen solo para elementos de bajo número atómico, casos en los que es posible eliminar todos los electrones en un espectrómetro de masas.

Ejemplo resuelto 2.1 Energía de enlace nuclear

Suponiendo que el defecto de masa se origina solamente a partir de la interacción de protones y neutrones del núcleo, estimar la energía de enlace nuclear para $^{7}_{3}Li$ con los siguientes datos:

Masa atómica observada del $^{7}_{3}Li$ = 7.01600 u
1 u = 1.66054×10^{-27} kg
Masa en reposo del electrón = 9.10939×10^{-31} kg
Masa en reposo del protón = 1.67262×10^{-27} kg
Masa en reposo del neutrón = 1.67493×10^{-27} kg
$c = 2.998 \times 10^{8}$ m s^{-1}

La masa real de un átomo de $^{7}_{3}Li$

$$= 7.01600 \times 1.66054 \times 10^{-27}$$

$$= 1.16503 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

La suma de las masas de los protones, neutrones y electrones de un átomo de $^{7}_{3}Li$

$$= (3 \times 9.10939 \times 10^{-31}) + (3 \times 1.67262 \times 10^{-27}) + (4 \times 1.67493 \times 10^{-27})$$

$$= 1.17203 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

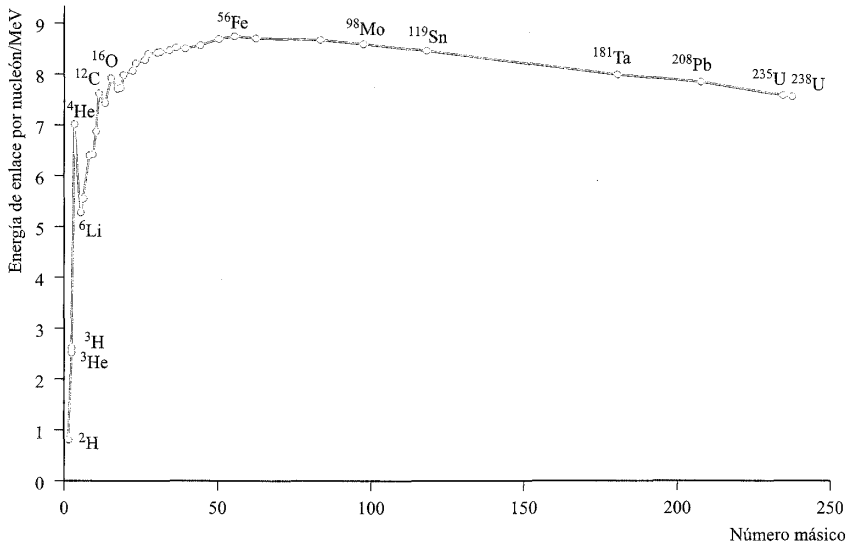


Fig. 2.1 Variación de la energía media de enlace por nucleón en función del número másico. Obsérvese que la escala de energía es positiva lo que significa que los núcleos con valores más elevados de energía de enlace liberan la mayor cantidad de energía en su formación.

La diferencia de masa = Δm

$$= (1.17203 \times 10^{-26}) - (1.16503 \times 10^{-26})$$

$$= 0.00700 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

Energía de enlace nuclear = $\Delta E = \Delta mc^2$

$$= (0.00700 \times 10^{-26}) \times (2.998 \times 10^{8})^2 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$= 6.29160 \times 10^{-12} \text{ J por átomo}$$

$$\approx 6.29 \times 10^{-12} \text{ J por átomo} \qquad (\text{J} = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2})$$

Ejercicios de autoevaluación

1. Estimar la energía de enlace nuclear para $^{4}_{2}$He suponiendo que su masa atómica observada es 4.00260 u; otros datos necesarios se han dado más arriba.

[*Respuesta* $\approx 4.53 \times 10^{-12}$ J por átomo]

2. Si la energía de enlace nuclear de un átomo de $^{9}_{4}$Be es 5.5156×10^{-12} J por átomo, calcular la masa atómica del $^{9}_{4}$Be; otros datos necesarios se han dado más arriba.

[*Respuesta* 9.01218 u]

3. Estimar la energía de enlace nuclear de $^{16}_{8}$O en J por átomo, si la masa atómica observada es 15.99491 u. Otros datos necesarios se han dado anteriormente.

[*Respuesta* 2.045×10^{-11} J por átomo]

La energía de enlace de 6.29×10^{-12} J calculada en el Ejemplo resuelto 2.1 para el $^{7}_{3}$Li es de un único núcleo. Esto corresponde a 3.79×10^{12} J o 3.79×10^{9} kJ por mol de núcleos, es decir, se libera una cantidad enorme de energía cuando las partículas fundamentales se combinan para formar un mol de átomos. Su magnitud se puede apreciar fácilmente si se compara el valor de 3.79×10^{9} kJ mol^{-1} con el calor liberado cuando se quema un mol de *n*-butano en O_2 (ΔH_c° (298 K) = -2857 kJ por mol de butano).

Energía media de enlace por nucleón

Al comparar las energías de enlace de diferentes núcleos resulta más útil considerar la energía media de enlace por *nucleón*, es decir, por partícula del núcleo. Para el $^{7}_{3}$Li, esto se da en la Ecuación 2.2, suponiendo que las únicas partículas relevantes en el núcleo son protones y neutrones[†].

Para el $^{7}_{3}$Li, la energía de enlace por nucleón

$$= \frac{6.29 \times 10^{-12}}{7} = 8.98 \times 10^{-13} \text{ J} \qquad (2.2)$$

A menudo conviene dar los valores de energía de enlace nuclear en megaelectrón-voltios (MeV) como en la Figura 2.1, que muestra la variación de la energía de enlace por nucleón en función del número másico. Estos valores representan la energía liberada por nucleón en la formación del núcleo a partir de sus partículas fundamentales y por tanto la representación de la Figura 2.1 puede utilizarse como una medida de la estabilidad relativa de los núcleos en relación con su descomposición en dichas partículas. El núcleo con una mayor energía de enlace es el $^{56}_{26}$Fe y, por consiguiente, éste es el núcleo más estable. En general, los núcleos con número másico alrededor de 60 tienen las energías medias de enlace por nucleón más elevadas y se cree que son estos elementos (por ejemplo Fe, Ni) los que constituyen la mayor parte del núcleo central de la Tierra.

[†] Esta suposición es válida para este ejercicio, pero existen realmente otras partículas (en el campo de la física de partículas).

La Figura 2.1 también muestra que los núcleos con número másico 4, 12 y 16 tienen energías de enlace por nucleón relativamente elevadas, lo que implica una especial estabilidad asociada con $^{4}_{2}$He, $^{12}_{6}$C y $^{16}_{8}$O. Estos núcleos son los que suelen utilizarse como proyectiles en la síntesis de los núcleos más pesados (*véase*). Por último, obsérvese en la Figura 2.1 que la energía de enlace por nucleón disminuye de manera apreciable para números másicos >100.

Los datos de la Figura 2.1 son de una importancia crucial para la aplicación de las reacciones nucleares como fuente de energía. Una reacción que implique núcleos será exotérmica si:

- un núcleo pesado se divide en dos núcleos de masa mediana (denominada *fisión nuclear*, *véase*), o
- dos núcleos ligeros se combinan para dar un núcleo de masa mediana (denominada *fusión nuclear*, *véase*).

2.3 Radiactividad

Emisiones nucleares

Las transformaciones nucleares poseen en general barreras de activación muy elevadas y normalmente son muy lentas, pero aún así cambios espontáneos de muchos núclidos pesados (por ejemplo $^{238}_{92}$U y $^{232}_{90}$Th) se conocen desde el siglo diecinueve. Cuando un núclido se descompone para formar un núclido diferente se dice que es *radiactivo*. En estos cambios nucleares, Rutherford reconoció inicialmente tres tipos de emisiones:

- partículas α (ahora se sabe que son *núcleos* de helio, $[^{4}_{2}\mathrm{He}]^{2+}$);
- partículas β (electrones emitidos *a partir del núcleo* y con elevada energía cinética);
- radiación γ (rayos X de elevada energía).

Un ejemplo de desintegración radiactiva espontánea es el del carbono-14, que tiene lugar por pérdida de una partícula β para dar nitrógeno-14 (Ecuación 2.3); esta desintegración es la base de la datación por carbono radiactivo (*véase*). La emisión de una partícula β tiene como resultado el aumento del número atómico en una unidad y deja el número másico invariable.

$$^{14}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + \beta^{-} \qquad (2.3)$$

Investigaciones más recientes han demostrado que la desintegración de algunos núcleos supone la emisión de otros tres tipos de partículas:

- el positrón (β^{+});
- el neutrino (ν_e);
- el antineutrino.

Un positrón tiene la misma masa pero carga opuesta a la de un electrón. Un neutrino y un antineutrino poseen una masa cercana a cero, no tienen carga y acompañan la emisión desde el núcleo de un positrón y un electrón, respectivamente. El símbolo utilizado para el positrón es β^{+} y en este libro, para mayor claridad, denotaremos una partícula β en las ecuaciones por β^{-} (como en la Ecuación 2.3).

La energía asociada con la emisión de partículas α y β y de radiación γ es muy diferente. Una partícula α es emitida con una energía comprendida en el rango $\approx (6 - 16) \times 10^{-13}$ J y esto

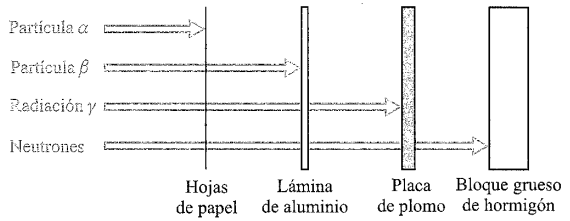


Fig. 2.2 Comparación del poder de penetración de partículas α, partículas β, radiación γ y neutrones. Los neutrones son especialmente penetrantes y su uso en un reactor nuclear exige un blindaje con paredes de hormigón de $\geqslant 2$ m de grosor.

significa que una partícula α penetra unos cuantos centímetros en el aire, causando la ionización de algunas moléculas. Una barrera de unas pocas hojas de papel o una lámina de metal muy fina es suficiente para detener un haz de partículas α (Figura 2.2). El riesgo para la salud asociado con las partículas α viene de su ingestión. Una partícula β es emitida con una energía $\approx (0.03 - 5.0) \times 10^{-13}$ J pero como son mucho más ligeras que las partículas α, las partículas β viajan mucho más rápido y tienen un mayor alcance. El poder de penetración de las partículas β supera el de las partículas α y se necesita una barrera de aluminio para detenerlas (Figura 2.2). Mientras que las partículas α emitidas por un núcleo determinado tienen normalmente la misma energía, la energía de las partículas β provenientes de un núclido determinado muestra una distribución continua hasta un valor máximo. Este hecho al principio resultó sorprendente ya que los núcleos tienen niveles de energía discretos lo que condujo al postulado de que otra partícula de energía variable (el antineutrino) era emitida simultáneamente.

La radiación γ tiene una longitud de onda muy corta y una energía muy elevada (*véase*). Su emisión acompaña con frecuencia la pérdida de partículas α o β. Este fenómeno se origina porque el *núclido hijo* (producto de la pérdida de una partícula α o β) se encuentra con frecuencia en un estado excitado y cuando tiene lugar la transición desde el estado excitado al fundamental, se emite energía en forma de radiación γ. La energía de la radiación γ está en el mismo intervalo que la de las partículas β pero su poder de penetración es mucho mayor; se necesita un escudo de Pb (varios centímetros de grosor) para absorber la radiación γ (Figura 2.2).

Transformaciones nucleares

La Ecuación 2.3 proporciona un ejemplo de transformación nuclear espontánea. Como la pérdida de una partícula β va acompañada de un aumento del número atómico en una unidad y la retención del número másico, eso convierte de hecho un neutrón en un protón.

Ya que una partícula α es un núcleo de helio (es decir, $[^{4}_{2}\mathrm{He}]^{2+}$), su emisión disminuye el número atómico en dos y el número másico en cuatro. La Ecuación 2.4 ilustra la desintegración radiactiva de uranio-238 a torio-234. La pérdida de la partícula α va acompañada de la emisión de radiación γ, pero esta última no afecta ni al número atómico ni al másico. La partícula α en la Ecuación 2.4 se muestra como helio gas *neutro*; conforme

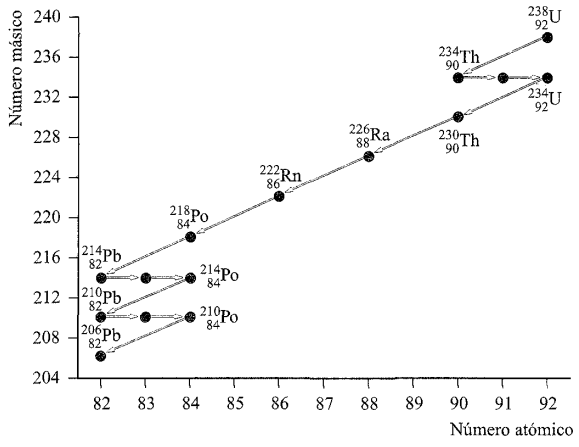


Fig. 2.3 La serie de desintegración de $^{238}_{92}U$ a $^{206}_{82}Pb$. Solo el último núclido de la serie, $^{206}_{82}Pb$, es estable en relación con su desintegración posterior. [Tres de los núcleos no están señalados. ¿Cuáles son?]

son emitidas, las partículas α cogen rápidamente electrones del ambiente.

$$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}He + \gamma \qquad (2.4)$$

Muchas *reacciones nucleares*, al contrario que las reacciones químicas ordinarias, cambian la identidad (*transmutan*) del elemento inicial. Las etapas que suponen la pérdida de una partícula α o β pueden formar parte de una *serie de desintegración* (Figura 2.3). El núclido inicial es $^{238}_{92}U$ y se desintegra espontáneamente con la pérdida de una partícula α para dar $^{234}_{90}Th$. Una vez formado, $^{234}_{90}Th$ se desintegra por pérdida de una partícula β a $^{234}_{91}Pa$, que a su vez pierde una partícula β. La serie de desintegración continúa y los núcleos sucesivos van perdiendo una partícula α o β hasta que finalmente se produce el isótopo estable $^{206}_{82}Pb$. No todas las etapas de la serie transcurren a la misma velocidad.

Cinética de la desintegración radiactiva

La desintegración radiactiva de *cualquier* núclido sigue una *cinética de primer orden*. Sin embargo, la cinética de la desintegración observada puede complicarse por la desintegración del núclido hijo. En la discusión que sigue se considera solo una *única* etapa de desintegración.

En un proceso de primer orden, la velocidad de la reacción:

$$A \rightarrow \text{productos}$$

en un momento determinado, t, depende de la concentración del reactivo A presente en el momento t. Con frecuencia conviene tratar los procesos de desintegración radiactiva en términos del número de núcleos, N, presentes; la Ecuación 2.5 da la ecuación de velocidad adecuada.

$$\text{Velocidad de desintegración} = -\frac{dN}{dt} = kN \qquad (2.5)$$

donde t = tiempo y k = constante de velocidad de primer orden.

La forma integrada de esta ecuación de velocidad puede escribirse en la forma de la Ecuación 2.6 o la Ecuación 2.7 que resalta el hecho de que la desintegración es exponencial.

$$\ln N - \ln N_0 = -kt \qquad (2.6)$$

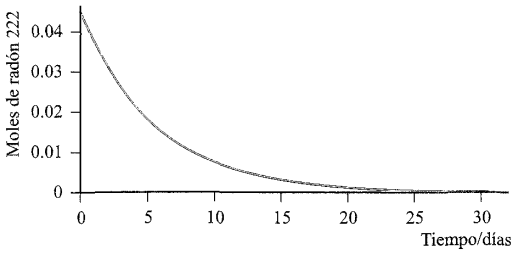


Fig. 2.4 La desintegración radiactiva sigue una cinética de primer orden y la representación del número de núclidos frente al tiempo es una curva de desintegración exponencial. La gráfica muestra la curva de desintegración para radón-222, que tiene una vida media de 3.82 días.

donde ln = $\log_e$, N = número de núclidos en el instante t y N_0 = número de núclidos presentes en el instante $t = 0$.

$$\frac{N}{N_0} = e^{-kt} \qquad (2.7)$$

De la Ecuación 2.6 se deduce que la representación de ln N frente a t es lineal y la constante de velocidad k se calcula a partir de la pendiente de la recta (*véase* el al final del capítulo).

La Figura 2.4 muestra la desintegración de primer orden de $^{222}_{86}Rn$; la curva exponencial es típica de cualquier proceso de desintegración radiactiva. Un rasgo característico es que el tiempo que tarda el número de núclidos presentes en el tiempo t, N_t en disminuir a la mitad, $\frac{N_t}{2}$, es constante. Este periodo de tiempo se denomina *vida media*, $t_{\frac{1}{2}}$, del núclido.

La *vida media* de un núclido radiactivo es el tiempo que tarda el número de núclidos presentes en el tiempo t, N_t en disminuir a la mitad, $\frac{N_t}{2}$.

Ejemplo resuelto 2.2 Desintegración radiactiva

En la Figura 2.4 hay inicialmente 0.045 moles de radón-222 presentes. Estimar el valor para la vida media de $^{222}_{86}Rn$.

En primer lugar, determinar el tiempo necesario para que el número de moles de $^{222}_{86}Rn$ pase de 0.045 a la mitad de ese valor (0.0225); esta es la *primera vida media*. A partir de la gráfica, $(t_{\frac{1}{2}})_1 \approx 3.8$ días.

Para una mayor precisión deberían leerse al menos tres vidas medias y tomar un valor promedio.

[El valor real de $t_{\frac{1}{2}}$ para $^{222}_{86}Rn$ es 3.82 días.]

Ejercicios de autoevaluación

1. Obtener *tres* vidas medias de la Figura 2.4 y demostrar que cada una de ellas es 3.8 días.
2. Si $t_{\frac{1}{2}}$ para $^{222}_{86}Rn$ es 3.8 días, ¿cuánto tardan 0.050 mmol en desintegrarse a 0.0062 mmol?

[*Respuesta* 11.4 días]

Tabla 2.1 La serie de desintegración radiactiva natural del $^{238}_{92}U$ al $^{206}_{82}Pb$ (*véase* Figura 2.3); (a = año; d = día; min = minuto; s = segundo).

Núclido	Símbolo	Partícula emitida	Vida media
Uranio-238	$^{238}_{92}U$	α	4.5×10^9 a
Torio-234	$^{234}_{90}Th$	β^-	24.1 d
Protactinio-234	$^{234}_{91}Pa$	β^-	1.18 min
Uranio-234	$^{234}_{92}U$	α	2.48×10^5 a
Torio-230	$^{230}_{90}Th$	α	8.0×10^4 a
Radio-226	$^{226}_{88}Ra$	α	1.62×10^3 a
Radón-222	$^{222}_{86}Rn$	α	3.82 d
Polonio-218	$^{218}_{84}Po$	α	3.05 min
Plomo-214	$^{214}_{82}Pb$	β^-	26.8 min
Bismuto-214	$^{214}_{83}Bi$	β^-	19.7 min
Polonio-214	$^{214}_{84}Po$	α	1.6×10^{-4} s
Plomo-210	$^{210}_{82}Pb$	β^-	19.4 a
Bismuto-210	$^{210}_{83}Bi$	β^-	5.0 d
Polonio-210	$^{210}_{84}Po$	α	138 d
Plomo-206	$^{206}_{82}Pb$	Ninguna	No radiactivo

3. La vida media de $^{222}_{86}Rn$ es 3.8 días. ¿Cuántos mmol de $^{222}_{86}Rn$ quedan después de 15.2 días si la cantidad inicial es 0.090 mol? [*Respuesta* 5.6 mmol]

La vida media está relacionada con la constante de velocidad y la Ecuación 2.8 se obtiene a partir de la Ecuación 2.6 sustituyendo los valores de:

$$N = \frac{N_0}{2} \text{ y } t = t_{\frac{1}{2}}.$$

$$\left.\begin{aligned} \ln\left(\frac{N_0}{2}\right) - \ln N_0 &= -\ln 2 = -kt_{\frac{1}{2}} \\ t_{\frac{1}{2}} &= \frac{\ln 2}{k} \end{aligned}\right\} \quad (2.8)$$

Los valores de vida media de los núclidos radiactivos naturales varían muchísimo; por ejemplo, 4.5×10^9 años para $^{238}_{92}U$ y 1.6×10^{-4} s para $^{214}_{84}Po$. La Tabla 2.1 da valores para los núclidos implicados en la serie de desintegración de la Figura 2.3.

La velocidad de una reacción química ordinaria depende de la temperatura (la ecuación de Arrhenius relaciona la constante de velocidad, k, con la temperatura, T, en kelvin). Sin embargo, la desintegración radiactiva es *independiente de la temperatura.*

Unidades de radiactividad

La unidad en el SI de radiactividad es el becquerel (Bq) y es igual a una desintegración nuclear por segundo. El nombre se debe a Henri Becquerel que descubrió el fenómeno de la radiactividad en 1896. Una unidad que no es del SI y que también se utiliza es el curie (Ci), siendo 1 Ci = 3.7×10^{10} Bq; el nombre curie se debe a Marie Curie que descubrió los elementos radio y polonio.

2.4 Isótopos artificiales

Bombardeo de núcleos con partículas α y neutrones de alta energía

La última sección describía procesos radiactivos *naturales.* Transformaciones similares tienen lugar cuando se bombardean núcleos con neutrones de alta energía o partículas cargadas positivamente; las primeras son particularmente efectivas ya que, al no tener carga, no están sujetas a la repulsión electrostática de los núcleos. Dichas reacciones nucleares tienen lugar con *conservación del número atómico y del número másico* y proporcionan un modo para generar isótopos artificiales. La Ecuación 2.9 muestra la reacción que tiene lugar al bombardear una lámina de Al con partículas α que han sido aceleradas en un *ciclotrón* (un dispositivo de aceleración). La transformación nuclear puede escribirse también utilizando la notación $^{27}_{13}Al(\alpha, n)^{30}_{15}P$ que tiene la forma general mostrada en la Ecuación 2.10†.

$$^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{30}_{15}P + {}^{1}_{0}n \quad (2.9)$$

$$\text{Núclido inicial} \begin{pmatrix} \text{partículas} & \text{partículas} \\ \text{entrantes} & \text{salientes} \\ \text{o cuantos} & \text{o cuantos} \end{pmatrix} \text{núclido final} \quad (2.10)$$

El producto de la Reacción 2.9 se desintegra rápidamente ($t_{\frac{1}{2}} = 3.2$ min) según la Ecuación 2.11. La pérdida de un positrón del núcleo convierte de hecho un protón en un neutrón.

$$^{30}_{15}P \rightarrow {}^{30}_{14}Si + \beta^+ \quad (2.11)$$

Los neutrones de alta energía (o «rápidos») se producen por *fisión nuclear* de $^{235}_{92}U$ y tienen una energía de ≈ 1 MeV (*véase*). El bombardeo de azufre-32 con neutrones rápidos (Ecuación 2.12) da un isótopo artificial de fósforo, pero $^{32}_{15}P$ tiene una vida media de 14.3 días y se desintegra por emisión de partículas β (Ecuación 2.13).

$$^{32}_{16}S + {}^{1}_{0}n \underset{\text{rápidos}}{\rightarrow} {}^{32}_{15}P + {}^{1}_{1}H \quad (2.12)$$

$$^{32}_{15}P \rightarrow {}^{32}_{16}S + \beta^- \quad (2.13)$$

Bombardeo de núcleos con neutrones «lentos»

Un proceso importante para la producción de isótopos radiactivos artificiales es la reacción (n, γ) que se origina por el bombardeo de núcleos con *neutrones «lentos»* o *térmicos.* Los neutrones se forman por fisión de núcleos de $^{235}_{92}U$ y su energía cinética se reduce mediante colisiones elásticas con núcleos de bajo número atómico (por ejemplo $^{12}_{6}C$ o $^{2}_{1}H$) al pasar a través de grafito o de óxido de deuterio (agua pesada). Un neutrón térmico tiene una energía de ≈ 0.05 eV. En la Reacción 2.14, el fósforo-31 natural (el núcleo *objetivo*) se convierte en fósforo-32 artificial.

† En las ecuaciones *nucleares* no se sigue la pista de los electrones a menos que sean de origen nuclear.

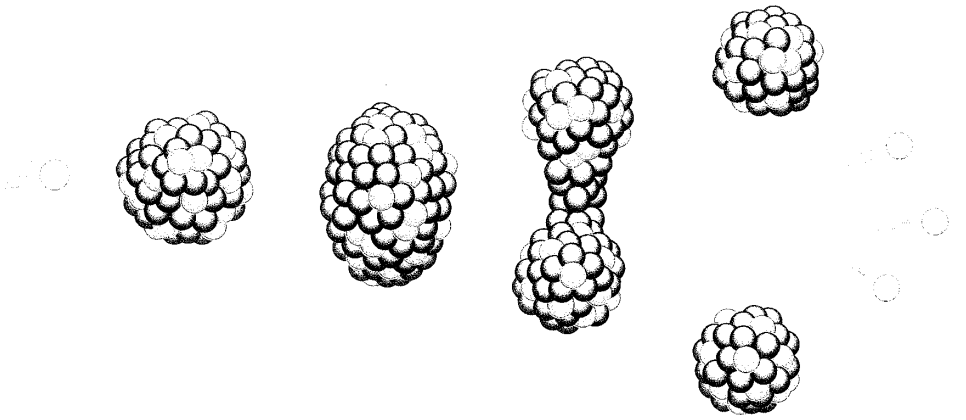


Fig. 2.5 Representación esquemática de la colisión de un neutrón térmico con un núclido pesado que conduce a la fisión en dos núclidos de menor número másico y la liberación de (en este caso) tres neutrones. En la fisión se liberan grandes cantidades de energía. [Basado en P. Fenwick (1990) *Reprocessing and the Environment*, Hobsons, Cambridge.]

$$^{31}_{15}\mathrm{P} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{32}_{15}\mathrm{P} + \gamma \qquad (2.14)$$

(lento)

La producción de núclidos artificiales tiene dos consecuencias importantes:

- la producción de isótopos artificiales de elementos que no poseen radioisótopos naturales;
- la síntesis de los *elementos transuránidos* que casi todos ellos son exclusivamente obtenidos por el hombre.

Los *elementos transuránidos* ($Z \geqslant 93$) son casi todos exclusivamente artificiales. Otros elementos obtenidos por el hombre incluyen tecnecio (Tc), promecio (Pm), astato (At) y francio (Fr).

Los diferentes núcleos muestran una amplia variación en la capacidad para absorber neutrones y también en la probabilidad de experimentar otras reacciones nucleares; dicha probabilidad se expresa a menudo como la *sección eficaz* de un núcleo para una reacción nuclear determinada. Por ejemplo, los núclidos $^{12}_{6}\mathrm{C}$, $^{2}_{1}\mathrm{H}$ y $^{1}_{1}\mathrm{H}$ tienen una sección eficaz muy baja respecto a la captura de neutrones térmicos, pero $^{10}_{5}\mathrm{B}$ y $^{113}_{48}\mathrm{Cd}$ poseen una sección eficaz muy elevada.

2.5 Fisión nuclear

Fisión de uranio-235

A partir de la escala de energía de la Figura 2.1 queda claro que *se liberan grandes cantidades de energía en la fisión de núcleos* muy pesados. La acción de neutrones térmicos sobre $^{235}_{92}\mathrm{U}$ tiene como resultado una reacción del tipo general mostrado en la Ecuación 2.15 en la que el proceso de fisión es variable; la Figura 2.5 muestra una representación esquemática del proceso. La Reacción 2.16 proporciona un ejemplo típico; una vez formados, ytrio-95 y yodo-138 se desintegran por emisión de partículas β con una vida media de 10.3 min y 6.5 s, respectivamente.

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow \text{productos de fision} + x\,{}^{1}_{0}\mathrm{n} + \text{energía} \qquad (2.15)$$

(lento) (rápidos)

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{95}_{39}\mathrm{Y} + {}^{138}_{53}\mathrm{I} + 3\,{}^{1}_{0}\mathrm{n} \qquad (2.16)$$

Una ruta determinada de reacción durante la fisión nuclear se denomina *canal de reacción* y la obtención de los diferentes núcleos en la fisión de $^{235}_{92}\mathrm{U}$ indica que está más favorecida la formación de dos isótopos comprendidos en el intervalo de masas aproximado de 90 a 100 y 134 a 144 que dos núclidos con masas <90 y >144 o >100 y <134. La Ecuación 2.16 ilustra el hecho general de que *la suma de los números másicos de los dos productos de fisión más los neutrones debe ser igual a 236*. El número de neutrones promedio liberados por cada núcleo que experimenta la fisión es ≈ 2.5 y la energía liberada (2×10^{10} kJ mol^{-1} de $^{235}_{92}\mathrm{U}$) es alrededor de dos millones de veces la obtenida quemando una masa igual de carbón. Como cada neutrón puede iniciar otra reacción nuclear, es posible una *reacción en cadena ramificada* (Figura 2.6). Si ésta supone una cantidad de $^{235}_{92}\mathrm{U}$ mayor de una cierta *masa crítica*, se produce una violenta explosión en la que se liberan cantidades enormes de energía.

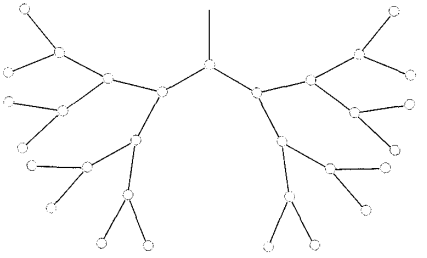


Fig. 2.6 Representación de una reacción en cadena ramificada en la cual cada etapa de la reacción produce dos neutrones, cada uno de los cuales puede iniciar la fisión de un núclido $^{235}_{92}\mathrm{U}$. Si no se controla, tal reacción en cadena daría lugar a una situación violentamente explosiva.

Este es el principio en el que se basan las bombas nucleares de fisión y pone de manifiesto que es necesaria una extrema precaución al manejar $^{235}_{92}U$ a escala industrial.

Ejemplo resuelto 2.3 Balance de ecuaciones nucleares

Identificar el segundo núclido formado en la reacción de fisión:

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{103}_{42}Mo + ? + 2^{1}_{0}n$$

La reacción debe transcurrir con conservación del número másico y de carga. Los números másicos se denotan con superíndices y las cargas con subíndices (es decir, el número de protones).

Supongamos que el producto desconocido es $^{A}_{Z}E$.

$$Z = 92 - 42 = 50$$

$$A = 235 + 1 - 103 - 2 = 131$$

El valor de Z identifica el elemento como Sn (*véase* la tabla *periódica en la parte interior de la portada del libro*).

El núclido es $^{131}_{50}Sn$.

Ejercicios de autoevaluación

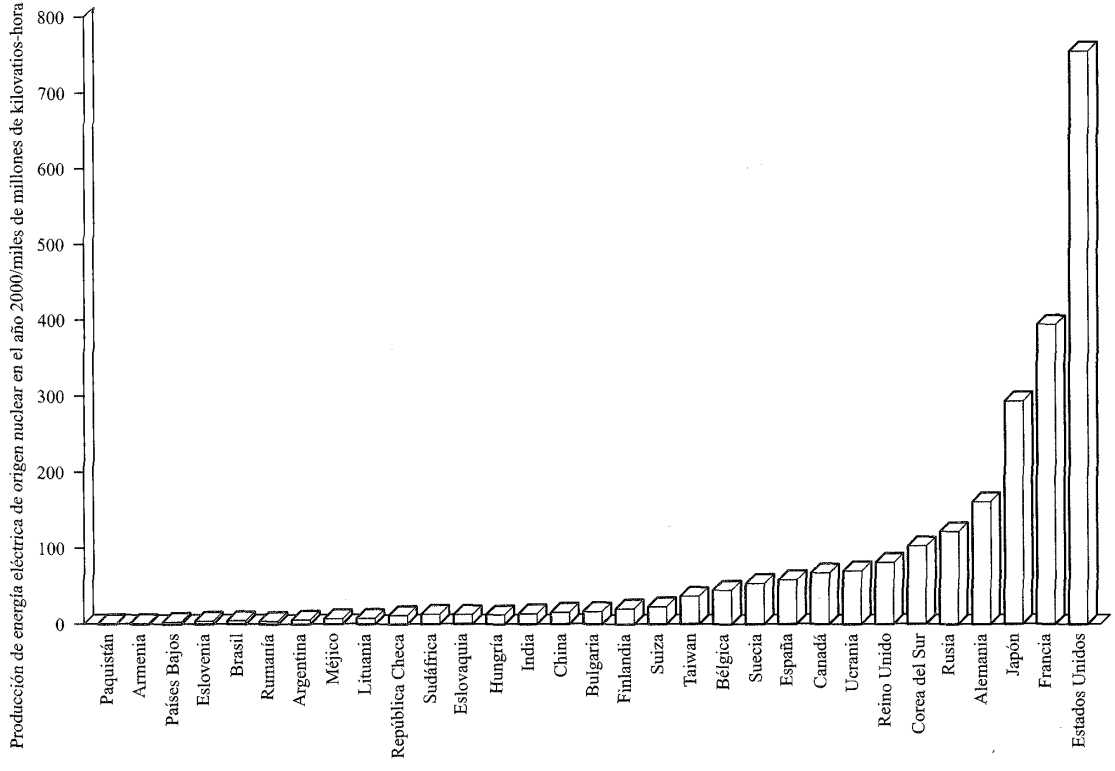
1. Identificar el segundo núclido formado en la reacción:

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{92}_{36}Kr + ? + 2^{1}_{0}n$$ [*Respuesta* $^{142}_{56}Ba$]

APLICACIONES

Cuadro 2.1 Electricidad a partir de energía nuclear

La energía nuclear se utiliza actualmente en varios países como fuente de energía eléctrica. El combustible en todos los reactores nucleares comerciales es el uranio, pero solo el 0.7% del uranio natural es $^{235}_{92}U$, el núclido radiactivo necesario para el proceso de fisión. Normalmente se lleva a cabo el enriquecimiento del uranio pero, aún así, $^{235}_{92}U$ constituye solo un pequeño porcentaje del uranio utilizado como fuente de combustible. El uso de la energía nuclear con fines comerciales es un asunto controvertido; la gente es muy consciente de los problemas que trae consigo deshacerse de los residuos nucleares. El gráfico siguiente muestra la producción mundial de energía eléctrica de origen nuclear en el año 2000.



[Datos: Departamento de energía, Organismo para la información sobre la energía, Anuario de la energía internacional del 2000.]

2. Identificar el segundo núclido formado en la reacción:

$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{141}_{55}Cs + ? + 2{}^{1}_{0}n$ [*Respuesta* $^{93}_{37}Rb$]

Producción de energía por fisión nuclear

La fisión nuclear puede aprovecharse con éxito para la producción de energía nuclear (*véase*). Esta fuente de energía no contribuye a la contaminación atmosférica en el sentido de que no hay emisiones de óxidos de carbono, nitrógeno y azufre gaseosos asociados con los combustibles fósiles. Las desventajas de la energía nuclear son los problemas de eliminación de los isótopos radiactivos generados como productos de fisión y los riesgos que supone que un reactor nuclear esté en «situación crítica».

La producción de energía por fisión nuclear en un reactor nuclear debe ser un proceso controlado. Los neutrones liberados en la fisión de $^{235}_{92}U$ pierden la mayor parte de su energía cinética al pasar a través de un *moderador* (grafito o D_2O). Después experimentan una de estas dos reacciones nucleares. La primera es la captura por $^{235}_{92}U$ que conduce a una fisión adicional; la segunda es la captura por $^{238}_{92}U$ (Esquema 2.17). Dicha producción de isótopos se denomina *reproducción*.

$$\left.\begin{array}{l} {}^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{239}_{92}U + \gamma \\ {}^{239}_{92}U \xrightarrow{-\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow{-\beta^-} {}^{239}_{94}Pu \end{array}\right\} \quad (2.17)$$

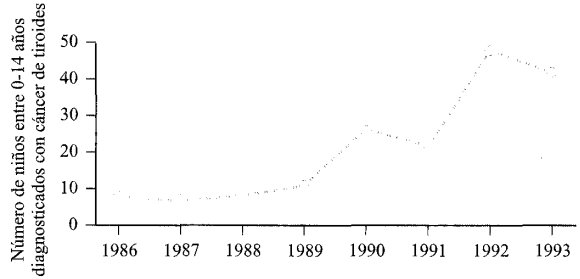
Que tenga lugar una reacción en cadena ramificada potencialmente catastrófica se previene controlando la concentración de neutrones en el reactor nuclear, para lo cual se insertan barras de

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 2.2 El desastre de Chernobyl

El nombre de Chernobyl (cerca de Kiev, Ucrania) se hizo conocido en todo el mundo el 26 de abril de 1986 cuando el reactor número 4 explotó. Se calcula que la potencia en el reactor nuclear aumentó de ≈200 MW a 3800 MW (MW = megavatio) en 2.5 s y se necesitaron solo 1.5 s más para que la potencia alcanzara 120 veces su valor normal. Se generó una cantidad de energía muy superior a la necesaria para fundir el combustible en el reactor en tan solo 20 s. En la explosión que siguió, la tapa del reactor, que pesaba $\approx 10^6$ kg, reventó dejando escapar material radiactivo a la atmósfera donde el viento predominante lo llevó a Escandinavia en un par de días y en dirección este hacia Japón durante la semana siguiente. La liberación de material radiactivo se agravó con los incendios del grafito que se iniciaron en el reactor y que continuaron ardiendo durante varios días. Pasaron unas dos semanas hasta que los niveles de radiación del reactor se redujeron a niveles menos peligrosos.

Las estimaciones sobre la radiación total liberada en el desastre de Chernobyl varían, pero podría haber llegado a 178 MCi; 1 Ci es aproximadamente igual a la actividad de 1 g de radio. Murieron treinta y una personas la noche de la explosión por radiación o quemaduras y hubo 200 víctimas reconocidas de enfermedades provocadas por la radiación. A más largo plazo, Chernobyl ha dejado al mundo con varios isótopos radiactivos de vida media larga en la atmósfera. El principal riesgo para la salud viene de $^{131}_{53}I$ ($t_{\frac{1}{2}}$ = 8.02 días), $^{134}_{55}Cs$ ($t_{\frac{1}{2}}$ = 2.06 años) y $^{137}_{55}Cs$ ($t_{\frac{1}{2}}$ = 30.2 años). Aunque la vida media de $^{131}_{53}I$ es mucho menor que la de $^{134}_{55}Cs$ o $^{137}_{55}Cs$, es fácilmente absorbido por la glándula tiroides y puede producir cáncer. La exposición de personas y animales a $^{131}_{53}I$ en los días siguientes al desastre fue inevitable y el gráfico siguiente indica el aumento en la incidencia del cáncer de tiroides en niños ucranianos después del accidente de Chernobyl. El número final de muertos en Chernobyl es una estadística todavía desconocida; una estimación es ≈32 000 mientras que otras son más bajas. En 1995 la Organización Mundial de la Salud (OMS) pidió que se llevaran a cabo más investigaciones sobre los efectos de la radiación.



[Datos de: I. A. Likhtarev *et al.* (1995), *Nature*, vol. 375, p. 365.]

Bibliografía adicional

C. H. Atwood (1988) *Journal of Chemical Education*, vol. 65, p. 1037 – «Chernobyl: ¿Qué pasó?»

I. A. Likhtarev *et al.* (1995) *Nature*, vol. 375, p. 365 – «Cáncer de tiroides en Ucrania».

APLICACIONES

Cuadro 2.3 Isótopos radiactivos en medicina

Los usos de los isótopos radiactivos en medicina son sumamente importantes. Ciertos elementos son absorbidos fácilmente por determinados órganos del cuerpo humano; esto se aprovecha utilizando *trazadores radiactivos* (introducidos por ingestión de alimentos o fármacos) para probar el funcionamiento de órganos humanos. Una ventaja de la técnica es que *no es invasiva.*

Aunque la incorporación de ^{131}I a la glándula tiroides fue un riesgo para la salud después del desastre de Chernobyl (**Cuadro 2.2**), la incorporación *controlada* tiene aplicaciones médicas. Si un paciente ingiere ^{131}I (por ejemplo en forma de disolución de NaI marcado con ^{131}I), el isótopo es rápidamente absorbido por la glándula tiroides y puede detectarse el tamaño y el estado de la glándula siguiendo la radiactividad emitida. Para ^{131}I, $t_{\frac{1}{2}} \approx 8$ días y la dosis suministrada decae pronto.

El molibdeno-99 ($t_{\frac{1}{2}} = 2.8$ días) se desintegra por emisión β para dar el isótopo radiactivo metaestable del tecnecio, ^{99m}Tc ($t_{\frac{1}{2}} = 6.0$ h); ^{99m}Tc se genera normalmente en forma de $[^{99m}TcO_4]^-$, obtenido por descomposición de $[^{99}MoO_4]^{2-}$. Se utilizan complejos de ^{99m}Tc (*véanse* **Sección 22.8** y **Cuadro 22.7**) como agentes de contraste para diagnóstico por imagen en cerebro, corazón y riñones.

Además de utilizar isótopos radiactivos para examinar pacientes, la radiación γ emitida puede ser utilizada en el tratamiento del cáncer. El cobalto se encuentra en la naturaleza en forma del isótopo no radiactivo ^{59}Co (100% de abundancia) pero puede convertirse en ^{60}Co; ^{60}Co es un emisor β con $t_{\frac{1}{2}} = 5.27$ años.

$$^{59}_{27}Co + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{60}_{27}Co + \gamma$$

$$^{60}_{27}Co \rightarrow {}^{60}_{28}Ni + \beta^- + \gamma$$

Bibliografía adicional

M. F. Hawthorne (1993) *Angewandte Chemie, International Edition in English*, vol. 32, p. 950 – «El papel de la química en el desarrollo de la captura de neutrones por boro».

R. C. Elder and K. Tepperman (1994) «Fármacos basados en metales y agentes para diagnóstico por imagen» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 4, p. 2165.

Véase también Cuadro 2.6: Resonancia Magnética de Imagen (RMI); Sección 12.9: Figuras 12.22b y 12.22c y la discusión que las acompaña; Sección 22.8: referencias a pie de página sobre fármacos para radioterapia.

control de acero que contiene boro, de carburo de boro o de cadmio. La elección del material se deduce de la elevada sección eficaz para la captura de neutrones que presentan $^{10}_{5}B$ y $^{113}_{48}Cd$.

Reprocesado nuclear

Finalmente, el combustible de $^{235}_{92}U$ en un reactor nuclear se gasta y en lugar de eliminarlo, se *reprocesa*. Esto recupera el uranio y separa $^{235}_{92}U$ de los productos de fisión. Los productos radiactivos de vida media corta inicialmente se deja que se desintegren mientras el combustible gastado es retenido en un *estanque de almacenamiento*; después, el uranio se transforma en una sal soluble: $[UO_2][NO_3]_2$ (*véase*). En la serie de reacciones 2.18-2.21, el nitrato se convierte en UF_6.

$$[UO_2][NO_3]_2 \xrightarrow{670\ K} UO_3 + NO + NO_2 + O_2 \qquad (2.18)$$

$$UO_3 + H_2 \xrightarrow{870\ K} UO_2 + H_2O \qquad (2.19)$$

$$UO_2 + 4HF \rightarrow UF_4 + 2H_2O \qquad (2.20)$$

$$UF_4 + F_2 \xrightarrow{720\ K} UF_6 \qquad (2.21)$$

En esta fase, el UF_6 contiene tanto $^{235}_{92}U$ como $^{238}_{92}U$. Aplicando la ley de Graham para la efusión:

$$\text{Velocidad de efusión} \propto \frac{1}{\sqrt{\text{Masa molecular}}}$$

se deduce que $^{235}_{92}UF_6$ puede separarse de $^{238}_{92}UF_6$ sometiéndolos a una fuerza centrífuga; las moléculas de los dos compuestos marcados isotópicamente se mueven hacia la pared exterior del recipiente a velocidades diferentes. El resultado es el aislamiento de UF_6 *enriquecido* en $^{235}_{92}U$. Después de este proceso, el hexafluoruro se vuelve a convertir en uranio-235 metal, regenerando por tanto el combustible para su reutilización en el reactor nuclear.

2.6 Síntesis de elementos transuránidos

Los elementos transuránidos se muestran en la Tabla 2.2 y todos han sido descubiertos a partir de 1940. En 1955, la tabla comprendía hasta el mendelevio y en 1997 hasta el meitnerio ($Z = 109$). A mitad de 2004, el número de elementos de la tabla periódica alcanzaba el 112, aunque formalmente la IUPAC tiene que autentificar el elemento 112. En 2003, la IUPAC aprobó el nombre de *darmstadtio* (Ds) para el elemento 110. Los elementos 111 y 112 se conocen actualmente como unununio[†] («uno-uno-uno») y ununbio («uno-uno-dos»), respectivamente. Este método de nombrar elementos descubiertos recientemente se utiliza hasta que la IUPAC apruebe los nombres reales. Todos estos elementos «nuevos» han sido producidos por síntesis (*véase también*) mediante el bombardeo de determinados núcleos pesados con partículas como neutrones (por ejemplo, Ecuación 2.17) e iones $^{12}_{6}C^{n+}$ o $^{18}_{8}O^{n+}$ (Ecuaciones 2.22 y 2.23).

$$^{249}_{97}Bk + {}^{18}_{8}O \rightarrow {}^{260}_{103}Lr + {}^{4}_{2}He + 3{}^{1}_{0}n \qquad (2.22)$$

$$^{248}_{96}Cm + {}^{18}_{8}O \rightarrow {}^{261}_{104}Rf + 5{}^{1}_{0}n \qquad (2.23)$$

La escala en la que se llevan a cabo estas transmutaciones es *extraordinariamente* pequeña y en algunos casos ha sido descrita

[†] En noviembre de 2004 la IUPAC aprobó el nombre de *roentgenio* (Rg) para el elemento 111 (*N. del T.*)

Tabla 2.2 Los elementos transuránidos. Los nombres son los acordados por la IUPAC.

Z	Nombre del elemento	Símbolo
93	Neptunio	Np
94	Plutonio	Pu
95	Americio	Am
96	Curio	Cm
97	Berquelio	Bk
98	Californio	Cf
99	Einstenio	Es
100	Fermio	Fm
101	Mendelevio	Md
102	Nobelio	No
103	Laurencio	Lr
104	Rutherfordio	Rf
105	Dubnio	Db
106	Seaborgio	Sg
107	Bohrio	Bh
108	Hassio	Hs
109	Meitnerio	Mt
110	Darmstadtio	Ds
111	Roentgenio	Rg
112	Ununbio	Uub

como química «de átomo en átomo». Los elementos utilizados como objetivos en las Ecuaciones 2.22 y 2.23 son elementos actínidos (véase [illegible]) que, aunque obtenidos artificialmente, tienen una vida media relativamente larga ($^{249}_{97}$Bk, $t_{\frac{1}{2}}$ = 300 días; $^{248}_{96}$Cm, $t_{\frac{1}{2}} = 3.5 \times 10^5$ años). Estudiar los núclidos producto resulta sumamente difícil, no solo por las cantidades minúsculas de material involucrado sino también por sus bajos valores de vida media ($^{260}_{103}$Lr, $t_{\frac{1}{2}}$ = 3 min; $^{261}_{104}$Rf, $t_{\frac{1}{2}}$ = 65 s).

2.7 Separación de isótopos radiactivos

Al formarse los isótopos radiactivos artificiales se encuentran con frecuencia problemas de aislamiento. Por ejemplo, un producto puede desintegrase rápidamente con el resultado de que el producto inicial está contaminado con el núclido hijo.

Separación química

Los métodos utilizados para separar el isótopo deseado dependen de si el material de partida y el producto son isótopos del mismo elemento o no (por ejemplo, Ecuación 2.14). Si no lo son, esencialmente se trata de un problema de separación química de una pequeña cantidad de un elemento a partir de cantidades grandes de uno o de otros más. Los métodos de separación incluyen volatilización, deposición electrolítica, extracción con disolventes, intercambio iónico o precipitación en un «portador». Por ejemplo, en el proceso $^{64}_{30}$Zn(n, p)$^{64}_{29}$Cu, el objetivo (después del bombardeo con neutrones rápidos) se disuelve en HNO_3 diluido y el Cu es depositado de forma electrolítica. Este método funciona porque hay una diferencia considerable entre los potenciales de reducción $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0.34$ V y $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0.76$ V (*véase* [illegible]).

El efecto Szilard-Chalmers

En una reacción (n, γ), el producto (a no ser que se desintegre rápidamente) es un isótopo del elemento objetivo. Ya que los isótopos de un elemento tienen idénticas propiedades *químicas*, no pueden aplicarse métodos de separación química. En lugar de eso se utiliza el *efecto Szilard-Chalmers*: si la reacción nuclear va acompañada de una ruptura homolítica del enlace (originada por la radiación γ emitida en la reacción), los radicales del isótopo producto son capturados y por tanto separados del isótopo objetivo. Un ejemplo es la formación de $^{128}_{53}$I a partir de $^{127}_{53}$I natural. El isótopo objetivo se utiliza en forma de yoduro de etilo y es sometido al bombardeo con neutrones térmicos. Una cantidad importante del $^{128}_{53}$I formado se libera como yodo-128 atómico y estos átomos (radicales) o se combinan entre sí para formar $^{128}_{53}I_2$ o reaccionan con $^{127}_{53}I_2$ añadido en una reacción de intercambio para dar $^{127}_{53}I^{128}_{53}$I. El yodo molecular (que se encuentra en disolución acuosa en presencia de ion yoduro en forma de $[I_3]^-$, *véase* [illegible]) puede separarse del yoduro de etilo por reducción con disolución acuosa de sulfito de sodio (Ecuación 2.24).

$$I_2 + [SO_3]^{2-} + H_2O \rightarrow 2I^- + [SO_4]^{2-} + 2H^+ \quad (2.24)$$

Para que este método sea útil, no debe darse una reacción de intercambio rápida entre el objetivo y el producto (Ecuación 2.25) y por tanto se prefiere un haluro de alquilo a un haluro de metal alcalino para la irradiación.

$$C_2H_5(^{127}_{53}I) + {}^{128}_{53}I \nrightarrow C_2H_5(^{128}_{53}I) + {}^{127}_{53}I \quad (2.25)$$

2.8 Fusión nuclear

La Figura 2.1 mostraba que la fusión de dos núcleos de masa baja libera cantidades inmensas de energía. Un ejemplo es la formación de helio-4 a partir de deuterio y tritio (Ecuación 2.26).

$$^2_1H + {}^3_1H \rightarrow {}^4_2He + {}^1_0n \quad (2.26)$$

Comparada con las reacciones de fisión, la fusión nuclear tiene la ventaja de que no se forman grandes cantidades de productos radiactivos. Sin embargo, la energía de activación para las reacciones de fusión es muy elevada y, hasta el momento, solamente ha podido superarse la barrera suministrando energía de una reacción de *fisión* para conducir una reacción de *fusión*. Este es el principio que sirve de base a la bomba de hidrógeno o termonuclear; el tritio es caro y poco conveniente ($t_{\frac{1}{2}}$ es solo 12 años), pero puede prepararse a partir de deuteruro de litio enriquecido en $^6_3$Li. Una explosión de fusión generada por compresión de unos cuantos kilogramos de plutonio provoca reacciones tales como 2.26-2.29.

$$^2_1H + {}^2_1H \rightarrow {}^3_1H + {}^1_1H \quad (2.27)$$

$$^2_1H + {}^2_1H \rightarrow {}^3_2He + {}^1_0n \quad (2.28)$$

$$^6_3Li + {}^1_0n \rightarrow {}^4_2He + {}^3_1H \quad (2.29)$$

Se cree que las reacciones de fusión tienen lugar en el Sol y comienzan a temperaturas por encima de 10^7 K; se ha sugerido que las reacciones 2.30-2.32 son la fuente principal de energía del Sol.

$$^1_1H + {}^1_1H \rightarrow {}^2_1H + \beta^+ + \upsilon_e \qquad (2.30)$$

$$^1_1H + {}^2_1H \rightarrow {}^3_2He + \gamma \qquad (2.31)$$

$$^3_2He + {}^3_2He \rightarrow {}^4_2He + 2{}^1_1H \qquad (2.32)$$

2.9 Aplicaciones de los isótopos

Las aplicaciones de los isótopos, tanto radiactivos como estables, son ahora tan numerosas que los ejemplos de esta sección son necesariamente selectivos. Muchas aplicaciones suponen el uso de isótopos como «trazadores» en los que todos los isótopos de un elemento se consideran químicamente equivalentes. Algunos usos (tales como la observación del efecto isotópico cinético o los desplazamientos de la absorción en espectroscopía infrarroja) dependen de las diferencias pequeñas, pero significativas, en las propiedades entre isótopos de un elemento dado.

Espectroscopia infrarroja (IR)

Cuando el átomo de hidrógeno de un enlace X–H se intercambia con deuterio (*véase* Capítulo 9.3), la *masa reducida* del par de átomos unidos cambia y desplaza la posición de la absorción en el espectro IR debida al modo de tensión del enlace X–H. Se pueden utilizar desplazamientos de este tipo para confirmar asignaciones en los espectros de IR. Por ejemplo, los enlaces N–H, O–H y C–H absorben todos entre 3000-3600 cm^{-1} pero si un compuesto se agita con D_2O[†], normalmente solo los grupos OH y NH experimentan con rapidez *reacciones de intercambio con deuterio* (Ecuación 2.33); el H unido directamente al C se intercambia de forma extremadamente lenta excepto en los casos en que es ácido (por ejemplo, un alquino terminal).

$$R{-}OH + D_2O \rightleftharpoons R{-}OD + HOD \qquad (2.33)$$

Observando qué bandas en el espectro de IR se desplazan (y cuánto) es posible confirmar la asignación de una absorción N–H, O–H o C–H.

Ejemplo resuelto 2.4 Los efectos de la deuteración en $\bar{\nu}_{O-H}$ en un espectro IR

Una absorción a 3650 cm^{-1} en el espectro IR de un compuesto X, ha sido asignada a la tensión de O–H. ¿A qué número de onda es de esperar que se desplace esta banda después del intercambio con deuterio? ¿Qué suposición se hace en el cálculo?

El número de onda vibracional de O–H, $\bar{\nu}$, está relacionado con la masa reducida (μ) por la ecuación:

$$\bar{\nu}_{O-H} \propto \frac{1}{\sqrt{\mu_{O-H}}}$$

donde la masa reducida viene dada por la ecuación:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

en la cual m_1 y m_2 son las masas de los átomos de O y H en kg.

Para comparar los números de onda vibracionales de O–H y O–D, podemos escribir:

$$\frac{\bar{\nu}_{O-D}}{\bar{\nu}_{O-H}} = \sqrt{\frac{\mu_{O-H}}{\mu_{O-D}}}$$

y como se trata de una *relación*, no es necesario convertir las masas atómicas en kg. Las masas atómicas relativas de O, H y D son, aproximadamente, 16, 1 y 2, respectivamente. Las masas reducidas de los enlaces O–H y O–D se obtienen de la siguiente manera:

$$\frac{1}{\mu_{O-H}} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{1}{16} + 1 = 1.0625 \qquad \mu_{O-H} = 0.9412$$

$$\frac{1}{\mu_{O-D}} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{1}{16} + \frac{1}{2} = 0.5625 \qquad \mu_{O-D} = 1.7778$$

El número de onda vibracional del enlace O–D es por tanto:

$$\bar{\nu}_{O-D} = \bar{\nu}_{O-H} \times \sqrt{\frac{\mu_{O-H}}{\mu_{O-D}}} = 3650 \times \sqrt{\frac{0.9412}{1.7778}} = 2656 \text{ cm}^{-1}$$

El cálculo supone que la constante de fuerza de los enlaces O–H y O–D es la misma. La ecuación completa que relaciona $\bar{\nu}$ con μ es:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío y k es la constante de fuerza del enlace.

Ejercicios de autoevaluación

1. Una absorción a 3337 cm^{-1} en el espectro vibracional de NH_3 se desplaza a x cm^{-1} en ND_3. Determinar x.
[*Respuesta* 2457 cm^{-1}]

2. Una absorción a 3161 cm^{-1} en un espectro IR se asigna a un modo de tensión de C–H. ¿A qué número de onda aparecerá esta banda después del intercambio con deuterio?
[*Respuesta* 2320 cm^{-1}]

3. Una absorción en el espectro IR de un compuesto que contiene un enlace X–H, se desplaza de 3657 cm^{-1} a 2661 cm^{-1} al deuterarlo. Demostrar que X es más probable que sea O que C. ¿Qué suposición se hace en el cálculo?

[†] Hasta este momento, en este capítulo hemos utilizado la notación completa para los isótopos, por ejemplo ^2_1H pero en este libro en su mayor parte adoptaremos la notación menos rigurosa, inequívoca de todas formas que muestra solo el número másico, por ejemplo ^2H. Además, introducimos el símbolo D para simbolizar deuterio.

Los estudios espectroscópicos de moléculas sustituidas isotópicamente no siempre suponen una síntesis química especial. Para muchos elementos, la abundancia natural de isótopos asegura que los compuestos ordinarios contienen varias especies. Por ejemplo, en GeH_3Cl los isótopos naturales del Cl (^{35}Cl y ^{37}Cl) y del Ge (^{70}Ge, ^{72}Ge, ^{74}Ge y ^{76}Ge) están todos presentes en proporción suficiente como para dar lugar a espectros rotacionales puros observables de $^{70}GeH_3\ ^{35}Cl$, $^{70}GeH_3\ ^{37}Cl$, etc. Cuando se necesitan síntesis especiales, deben ser diseñadas para utilizar de la mejor manera posible el isótopo que se va a incorporar; por ejemplo, el amoniaco deuterado, ND_3, no se prepararía por intercambio entre NH_3 y D_2O, ya que una gran proporción del deuterio se desperdiciaría por conversión en HOD. Un método mejor es la reacción entre D_2O y Mg_3N_2.

Efecto isotópico cinético

El marcaje isotópico puede ser utilizado para determinar el mecanismo de una reacción. Consideremos el caso en el que la etapa determinante de la velocidad de una reacción supone la ruptura de un determinado enlace C–H. Marcar el compuesto con deuterio (¡no siempre un asunto sencillo experimentalmente!) en ese lugar significa que se rompe un enlace C–D con preferencia a un enlace C–H. La energía de disociación de un enlace C–D es mayor que la de un enlace C–H porque la energía del punto cero disminuye al aumentar la masa reducida, μ, de un enlace; es decir, $\mu(C–D) > \mu(C–H)$ (Figura 2.7). Como requiere más energía romper un enlace C–D que un enlace C–H, la etapa determinante de la velocidad transcurrirá más lentamente para el compuesto deuterado. Esta observación se conoce como *efecto isotópico cinético* y se calcula comparando las constantes de velocidad, k_H y k_D, para las reacciones de los compuestos no deuterado y deuterado, respectivamente. Si el valor de la relación $k_H: k_D > 1$, entonces se observa un efecto isotópico cinético.

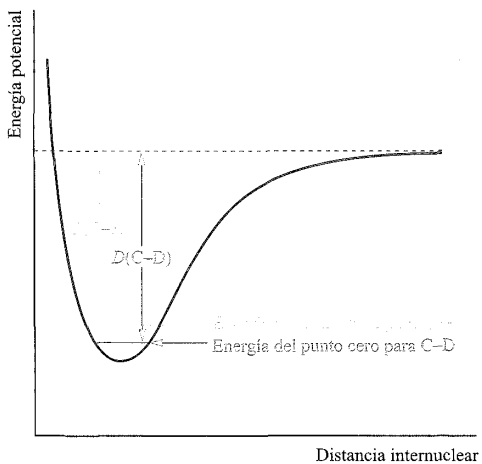


Fig. 2.7 La energía del punto cero (correspondiente al estado vibracional más bajo) de un enlace C–D es más baja que la de un enlace C–H y esto tiene como resultado que la entalpía de disociación de enlace, D, del enlace C–D es mayor que la del enlace C–H.

La *energía del punto cero* de una molécula corresponde a la energía de su nivel vibracional más bajo (estado fundamental vibracional).

Datación con carbono radiactivo

La datación con carbono radiactivo es una técnica ampliamente utilizada por los arqueólogos para datar objetos compuestos por material orgánico (por ejemplo, madera); la importancia de este método fue reconocida en 1960 por la concesión del Premio Nobel de Química a quien lo desarrolló, W. F. Libby. El método se basa en el hecho de que un isótopo del carbono, $^{14}_{6}C$, es radiactivo ($t_{\frac{1}{2}} = 5730$ años) y se desintegra según la Ecuación 2.34.

$$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + \beta^- \qquad (2.34)$$

En una planta *viva*, la proporción $^{14}_{6}C$: $^{12}_{6}C$ es constante. Aunque el carbono-14 se desintegra, se vuelve a formar a la misma velocidad por colisiones entre neutrones de elevada energía y nitrógeno-14 atmosférico (Ecuación 2.35).

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}H \qquad (2.35)$$

El proceso de la fotosíntesis en las plantas vivas asegura que la incorporación de carbono-14 (y carbono-12 y carbono-13) en forma de CO_2 sea continua. Una vez que la planta muere, ya no entra más $^{14}_{6}C$ en el sistema y el carbono-14 presente decae con el resultado de que la proporción $^{14}_{6}C$: $^{12}_{6}C$ va cambiando con el tiempo. Siempre que supongamos que la proporción $^{14}_{6}C$: $^{12}_{6}C$ en especies vivas no se ha alterado en una escala de tiempo arqueológica, es posible datar un objeto midiendo la proporción $^{14}_{6}C$: $^{12}_{6}C$. Lamentablemente, esta proporción se *ha* alterado, pero pueden realizarse correcciones utilizando la información obtenida a partir de árboles extraordinariamente antiguos, pero todavía vivos, tales como el pino uncinado americano (*Pinus longaeva*) que crece en las montañas del este de California[†].

Ejemplo resuelto 2.5 Datación con carbono radiactivo

La actividad β de 1 g de carbono proveniente de la madera de un árbol caído recientemente es 0.26 Bq. Si la actividad de 1 g de carbono aislado de la madera del ataúd de una momia egipcia es 0.16 Bq en las mismas condiciones, estimar la edad del ataúd de la momia. (^{14}C: $t_{\frac{1}{2}} = 5730$ años).

En primer lugar, se utiliza la vida media para determinar la constante de velocidad para la desintegración del ^{14}C. A partir de la Ecuación 2.8:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{\ln 2}{5730} = 1.210 \times 10^{-4}\ \text{años}^{-1}$$

La ecuación de velocidad integrada (Ecuación 2.6) para la desintegración radiactiva es:

$$\ln N - \ln N_0 = -kt$$

[†] Para más detalles, *véase*: I. Robertson and J. Waterhouse (1998) *Chemistry in Britain*, vol. 34, ejemplar de enero, p. 27 – «Árboles de conocimiento».

o

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt$$

en la cual N es la actividad en el tiempo t y N_0 es la actividad para $t = 0$. La actividad del árbol caído recientemente corresponde a $t = 0$. No es necesario pasar las unidades de k a s^{-1} (para que sea consistente con Bq) porque las unidades de Bq se cancelan en la relación $\frac{N}{N_0}$.

$$\ln\left(\frac{0.16}{0.26}\right) = -1.210 \times 10^{-4} \times t$$

$$t = 4010 \text{ años}$$

Ejercicios de autoevaluación

1. La actividad β de 0.9 g de C proveniente de la madera de un árbol actual es 0.25 Bq. Si la actividad de 0.9 g de carbono aislado de la madera de un objeto antiguo es 0.19 Bq en las mismas condiciones, estimar la edad del objeto.

[*Respuesta* 2268 años]

2. La actividad β de 1 g de C proveniente de la madera de árboles caídos recientemente es 0.26 Bq. Se cree que la edad de un objeto antiguo es de 3500 años. ¿Qué actividad β a partir de 1 g de muestra confirmaría esta edad?

[*Respuesta* 0.17 Bq]

Aplicaciones analíticas

El uso de isótopos radiactivos en análisis (*véase también*) incluye la determinación de la solubilidad de sales poco solubles y de la presión de vapor de sustancias no demasiado volátiles, así como el estudio de la formación de disoluciones sólidas y la adsorción de precipitados.

Como ejemplo, vamos a considerar la medida de la solubilidad del sulfato de estroncio que, a 298 K, es 0.11 $\delta \cdot L^{-1}$. El estroncio natural contiene cuatro isótopos, ninguno de los cuales es radiactivo. El isótopo radiactivo ^{90}Sr ($t_{\frac{1}{2}} = 28.1$ años) se obtiene por fisión de ^{235}U y se dispone de él comercialmente. Se prepara una mezcla uniforme de $^{90}SrSO_4$ y la sal inactiva $SrSO_4$ y se mide la radiactividad de la muestra combinada; esto proporciona un valor estándar de la actividad por gramo de la muestra. Se prepara a continuación una disolución acuosa saturada utilizando la misma mezcla uniforme y se evapora a sequedad. Se mide la actividad del residuo y, utilizando este valor y los datos estándar, se puede determinar exactamente la cantidad de material sólido. Este método se conoce como *análisis de dilución isotópica* (*véase*).

2.10 Fuentes de ^2H y ^{13}C

En el laboratorio se encuentran normalmente tanto ^2H (D) como ^{13}C a pesar de que ambos se encuentran en la naturaleza solo con una abundancia baja (0.015 y 1.1%, respectivamente).

Deuterio: separación electrolítica de isótopos

Se dispone comercialmente de disolventes para espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) enriquecidos en deuterio hasta $\geqslant 99\%$. La separación del deuterio a partir de hidrógeno natural se lleva a cabo por métodos electrolíticos, con el isótopo en forma de D_2O. Cuando una disolución acuosa de NaOH (abundancia natural isotópica) se somete a electrólisis (Ecuación 2.36) utilizando un electrodo de Ni, el factor de separación definido en la Ecuación 2.37 es ≈ 6. La elección del electrodo es crítica para la optimización de este valor.

$$\left.\begin{array}{ll} \textit{En el ánodo:} & 2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^- \\ \textit{En el cátodo:} & 4H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2 + 4[OH]^- \end{array}\right\} \quad (2.36)$$

$$\text{Factor de separación} = \frac{\left(\frac{H}{D}\right)_{gas}}{\left(\frac{H}{D}\right)_{disolución}} \quad (2.37)$$

La electrólisis continúa hasta que $\approx 90\%$ del líquido se ha convertido en O_2 y H_2; la mayor parte del líquido residual se neutraliza entonces con CO_2 y el agua se destila y se añade al electrolito que queda. Este proceso se repite para dar $\leqslant 99.9\%$ D_2O. En las etapas finales de la separación, el gas obtenido en el cátodo se quema para dar óxido de deuterio parcialmente enriquecido que puede ser sometido a electrólisis de nuevo. Una energía eléctrica barata es, por supuesto, esencial para que la concentración de D_2O por este método sea económica.

Carbono-13: enriquecimiento químico

Compuestos enriquecidos en carbono-13 tales como ^{13}CO, $H^{13}CN$, $[^{13}CN]^-$ o $^{13}CO_2$ se preparan por diferentes métodos; nos centraremos en los métodos que suponen un equilibrio químico en el que la marca se transfiere de una especie a otra.

$$H^{12}CN(g) + [^{13}CN]^-(aq) \rightleftharpoons H^{13}CN(g) + [^{12}CN]^-(aq) \quad (2.38)$$

Para la reacción de intercambio isotópico 2.38, la constante de equilibrio, K, es 1.026 (298 K). El hecho de que K no sea la unidad surge de la pequeña diferencia de la energía libre de Gibbs estándar entre reactivos y productos, que se deduce de la diferencia de la energía en el punto cero (Figura 2.7). Para el Equilibrio 2.38, los productos están favorecidos (si bien ligeramente) sobre los reactivos. En el sistema están involucradas dos fases, lo que resulta especialmente adecuado para el enriquecimiento isotópico, en el que la marca de ^{13}C se mueve de una fase a otra, y puede fácilmente ser la base para un proceso en muchas etapas. El Equilibrio 2.39 muestra un ejemplo más aunque en este caso se necesita un catalizador.

$$^{13}Co_2(g) + [H^{12}CO_3]^-(aq) \rightleftharpoons {}^{12}CO_2(g) + [H^{13}CO_3]^-(aq)$$

$$K = 1.012 \quad (2.39)$$

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 2.4 Espectroscopía de RMN: un resumen objetivo

Núcleos activos en RMN y abundancia isotópica

Muchos núcleos poseen una propiedad descrita como espín. El espín nuclear (momento angular nuclear) está cuantizado y se describe con el número cuántico de espín I que puede tener valores de 0, $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, etc. Si el valor de I para un núcleo es cero, el núcleo es *inactivo en RMN*, por ejemplo ^{12}C. Para ^{1}H y ^{13}C, $I = \frac{1}{2}$ y estos núcleos son *activos en RMN*. En este libro nos encontraremos con otros núcleos activos en RMN con diferentes valores de I (distintos de cero). En ausencia de un campo magnético externo, los diferentes estados de espín nuclear de un núcleo están degenerados. Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético, se separan (se vuelven no degenerados) y esto permite que tengan lugar transiciones de espín nuclear cuando se absorbe radiación de radiofrecuencias (RF).

Cuando se registra el espectro de ^{1}H-RMN de un compuesto que contiene hidrógeno, prácticamente todos los átomos de H de la muestra contribuyen al espectro observado; en una muestra de hidrógeno natural, la abundancia de ^{1}H es 99.985%. El hecho de que solo el 1% del carbono que se encuentra en la naturaleza sea ^{13}C significa que si se registra el espectro de ^{13}C-RMN de un compuesto que contiene carbono, solo se observa el 1% de los átomos de carbono presentes. Esto tiene importantes consecuencias en relación con el acoplamiento ^{1}H–^{13}C como vemos a continuación.

Frecuencias de resonancia y desplazamiento químico

Un núcleo en particular (por ejemplo ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P) absorbe radiofrecuencias características, es decir, *está en resonancia* a una frecuencia característica. Si un espectrómetro de RMN se ajusta a una frecuencia de resonancia determinada, *solo* se observará el núcleo activo en RMN seleccionado. Por ejemplo, solo se observan núcleos ^{1}H si un espectrómetro de 400 MHz se ajusta a 400 MHz, pero si el mismo espectrómetro se ajusta de nuevo a 162 MHz, solo se observan núcleos ^{31}P. Esto es análogo a sintonizar una radio y recibir solo una emisora cada vez.

En un experimento de ^{1}H-RMN, los protones que se encuentran en entornos químicos distintos alcanzan la condición de resonancia a diferentes frecuencias. Lo mismo ocurre con, por ejemplo, núcleos ^{13}C no equivalentes en un experimento de ^{13}C-RMN, o núcleos ^{19}F no equivalentes en un experimento de ^{19}F-RMN, etc. Cada señal en un espectro de RMN se denota con un *valor de desplazamiento químico*, δ, valor que se da para la señal observada en relación con un compuesto de referencia especificado (véase a continuación). El valor de δ viene dado por la ecuación:

$$\delta = \frac{(\nu - \nu_0) \times 10^6}{\nu_0} = \frac{\Delta\nu \times 10^6}{\nu_0}$$

donde $\Delta\nu$ es la diferencia de frecuencia, en Hz, entre la señal de interés y la frecuencia de referencia definida (ν_0). El factor 10^6 se incluye para que los valores de δ sean de un orden de magnitud conveniente. El desplazamiento químico se refiere a una diferencia de frecuencias en *partes por millón* (ppm) y los desplazamientos químicos pueden darse en ppm *o* como valores δ, siendo éste el mismo valor *numérico* para una señal dada.

La referencia estándar (para la cual se define δ como 0) para la espectroscopía de RMN tanto de ^{1}H como de ^{13}C es el tetrametilsilano, $SiMe_4$ (TMS); *véase también* la Tabla 2.3. Cuando se registra el espectro de RMN de un compuesto, se dice que las señales debidas a un núcleo determinado están *desplazadas* con respecto a la señal de la referencia estándar. Un desplazamiento a δ positivo significa «desplazada a frecuencia más alta» y un desplazamiento a δ negativo, «desplazada a frecuencia más baja». Una terminología más antigua con la que podemos encontrarnos todavía, relaciona un valor positivo de δ con un «desplazamiento a campo bajo» y un valor negativo de δ con un «desplazamiento a campo alto».

Disolventes para estudios en disolución

Las muestras para la espectroscopía de RMN en disolución se preparan normalmente utilizando *disolventes deuterados*. La razón para esto es que, si se utilizasen disolventes no deuterados (por ejemplo $CHCl_3$ en lugar de $CDCl_3$) para un experimento de espectroscopía de ^{1}H-RMN, las señales debidas al disolvente »inundarían» las de la muestra. Se dispone de disolventes deuterados comerciales, por lo general con >99.5% de ^{2}H incorporado. El compuesto que queda sin marcar proporciona una señal de *referencia interna* muy útil en el espectro de ^{1}H-RMN de la muestra en estudio.

Integración de las señales y ensanchamiento de la señal

En condiciones normales de medida de los espectros de ^{1}H-RMN, la relación de las áreas (*integrales*) de las señales del espectro es proporcional al número de núcleos que originan dichas señales. Por ejemplo, en el espectro de ^{1}H-RMN de $HC{\equiv}CCH_3$ se observan dos señales con integrales relativas 1:3. Sin embargo, la integración de las señales debe tratarse con precaución ya que la integral de los picos depende del *tiempo de relajación* del núcleo en cuestión, es decir, del tiempo que tarda el núcleo en relajarse desde un estado excitado hasta el estado fundamental durante el experimento espectroscópico de RMN. (Pueden encontrarse más detalles sobre este fenómeno en las referencias citadas al final de este capítulo). Un problema especial es el de la integral relativa de las señales en un espectro de ^{13}C-RMN.

En algunos casos las señales pueden estar ensanchadas y esto puede afectar a la medida de la integral relativa de las señales. Por ejemplo, las señales debidas a los protones unidos al N están ensanchadas por la *relajación cuadrupolar* de ^{14}N ($I = 1$). El intercambio con los protones del disolvente también puede causar ensanchamiento, por ejemplo:

$$CH_3CH_2OH + {}^{-}OH \rightleftharpoons CH_3CH_2O^{-} + HOH$$

Acoplamiento espín-espín homonuclear: ^{1}H–^{1}H

Un núcleo ^{1}H ($I = \frac{1}{2}$) puede estar en uno de dos estados de espín ($m_I = +\frac{1}{2}$, $m_I = -\frac{1}{2}$) y la diferencia de energía entre los estados de espín depende del campo magnético aplicado del espectrómetro de RMN. Consideremos un sistema en el cual hay dos núcleos ^{1}H no equivalentes magnéticamente, H_A y H_B. Son posibles dos situaciones:

- El campo magnético local generado por el espín de H_A *no* es detectado por H_B; el espectro de ^{1}H-RMN consiste en dos resonan-

cias, cada una de las cuales es un *singlete* porque *no hay acoplamiento* entre los dos núcleos ^{1}H.

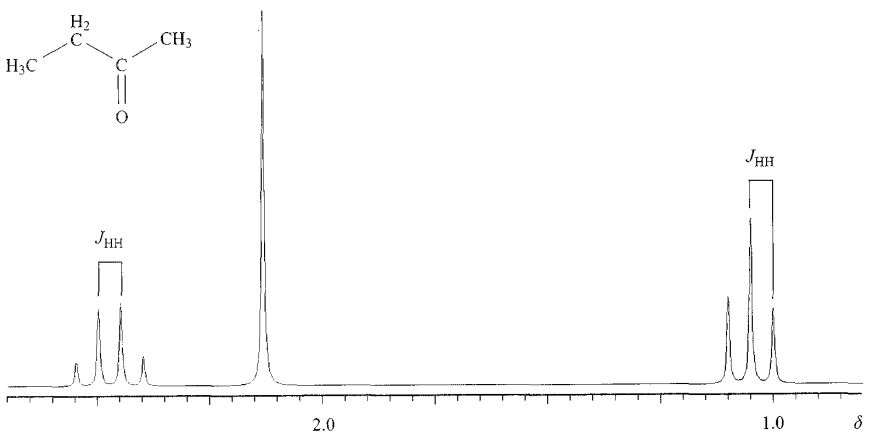
- H_A *está* afectado por el campo magnético asociado con H_B; la señal de ^{1}H-RMN para H_A está *desdoblada en dos líneas iguales* dependiendo de cuál de los dos estados de espín de H_B (igual probabilidad) «ve». De la misma forma, la señal de H_B está compuesta por dos líneas iguales. Los protones H_A y H_B se *acoplan* entre sí y el espectro consiste en dos *dobletes*.

La separación entre las dos líneas de cada uno de los dobletes descritos debe ser la misma; esta separación se denomina *constante de acoplamiento J* y se mide en hercios (Hz). En general, el acoplamiento con un protón da un doblete, con dos protones equivalentes da un triplete, con tres protones equivalentes da un cuadruplete, etc. La intensidad relativa de las líneas del *multiplete* viene dada por una distribución binomial, determinada fácilmente utilizando el triángulo de Pascal:

			1				← singlete
		1		1			← doblete
	1		2		1		← triplete
1		3		3		1	← cuadruplete
1	4		6		4	1	← quintuplete

Ejercicios de autoevaluación

A continuación se muestra el espectro de ^{1}H-RMN a 100 MHz de la butanona que consiste en un cuadruplete, un singlete y un triplete. Las constantes de acoplamiento J del triplete y del cuadruplete son iguales. Explicar el espectro observado.



Acoplamiento espín-espín heteronuclear: ^{13}C–^{1}H

Cada uno de los núcleos ^{1}H y ^{13}C tiene un número cuántico de espín magnético $I = \frac{1}{2}$ y cuando los núcleos ^{1}H y ^{13}C están muy próximos, pueden acoplarse. Sin embargo, en moléculas que contienen una distribución isotópica natural de átomos de carbono, solo el 1% son núcleos ^{13}C. Por consideraciones estadísticas se deduce que en el espectro de ^{1}H-RMN, por ejemplo, de la acetona, *no* se observa acoplamiento ^{13}C–^{1}H, aunque *sí* que se observa en el espectro de ^{13}C-RMN de la *misma* muestra. El espectro de ^{13}C-RMN de la acetona muestra un singlete debido al átomo de carbono del C=O y un cuadruplete debido a los núcleos ^{13}C de los dos grupos metilo equivalentes.

Ejercicio de autoevaluación

¿Por qué no se observa el acoplamiento ^{13}C–^{13}C en el espectro de ^{13}C-RMN de la acetona?

2.11 Espectroscopia de RMN multinuclear en química inorgánica

En esta sección vamos a introducir las aplicaciones de la espectroscopía de RMN a sistemas inorgánicos, no solo para determinar el número y el ambiente de núcleos determinados sino también para estudiar (normalmente en disolución) el comportamiento dinámico de especies moleculares. Una descripción detallada de la técnica de espectroscopía de RMN está fuera del alcance de este libro, pero al final del capítulo se dan las referencias adecuadas. En la discusión que sigue, suponemos que el lector está familiarizado ya con los conceptos de la espectroscopía de RMN de ^{1}H y de ^{13}C, incluyendo el acoplamiento espín-espín homonuclear ^{1}H–^{1}H y heteronuclear ^{13}C–^{1}H. En el Cuadro 2.4 se proporciona un resumen.

¿Qué núcleos son adecuados para los estudios de espectroscopía de RMN?

Por espectroscopía de RMN se puede observar una amplia variedad de núcleos, pero las propiedades inherentes a algunos de ellos (por ejemplo, un momento cuadrupolar elevado) pueden hacer difícil su observación. El principal criterio es que el núcleo posea un valor del número cuántico de espín nuclear $I \geqslant \frac{1}{2}$ (Tabla 2.3). En segundo lugar, resulta ventajoso (aunque no esencial) que el núcleo se encuentre en una abundancia considerable. El carbono-13 es un ejemplo de isótopo con una abundancia baja que, sin embargo, se utiliza mucho en espectroscopía de RMN; puede utilizarse el enriquecimiento isotópico para mejorar la relación señal:ruido. La tercera condición es que el núcleo posea un *tiempo de relajación de espín* (τ_1) relativamente corto; esta propiedad depende no solo del propio núcleo sino también de su ambiente molecular. Algunos elementos exhiben más de un núcleo activo en RMN y la elección para la observación experimental puede depender de los valores inherentes relativos de τ_1. Por ejemplo, ^{6}Li y ^{7}Li son activos en RMN, pero mientras los valores de τ_1 para ^{7}Li son normalmente <3 s, los de ^{6}Li están en el rango $\approx$10-80 s; por consiguiente, ^{7}Li es más adecuado para la observación por RMN y esta elección también está favorecida por el hecho de que ^{7}Li es más abundante (92.5%) que ^{6}Li. Otra propiedad nuclear que puede incidir negativamente en la observación es el *momento cuadrupolar* que surge de una distribución de carga no esférica del núcleo y que está asociado con valores de $I > \frac{1}{2}$. Aunque poseer un momento cuadrupolar conduce a valores pequeños de τ_1, en general hace que las señales en el espectro de RMN sean anchas (por ejemplo, ^{11}B). El ensanchamiento de las señales también se ve en los espectros de núcleos *unidos* a núcleos con momento cuadrupolar, por ejemplo el espectro de ^{1}H-RMN de protones unidos a ^{11}B.

Intervalos de desplazamiento químico

El intervalo de desplazamiento químico en el cual aparecen las señales en el espectro de RMN, depende del núcleo. El núcleo más común es ^{1}H y, en compuestos orgánicos, una *ventana espectral* de δ + 15 a 0 engloba normalmente la mayor parte de las señales. En compuestos inorgánicos, dicho intervalo tiene que ser ampliado si se van a observar, por ejemplo, núcleos ^{1}H

Tabla 2.3 Propiedades de núcleos seleccionados activos en RMN. Se dispone de una lista completa en la página web de *WebElements*: http://www.webelements.com/

Núcleo	Abundancia natural/%	I	Frecuencia de observación/MHz (referida a ^{1}H, a 100 MHz)‡	Referencia de desplazamiento químico (δ = 0)*
^{1}H	>99.9	$\frac{1}{2}$	100	$SiMe_4$
^{2}H	0.015	1	15.35	$SiMe_4$
^{7}Li	92.5	$\frac{3}{2}$	38.9	LiCl(1 M en H_2O)
^{11}B	80.1	$\frac{3}{2}$	32.1	$F_3B \cdot OEt_2$
^{13}C	1.1	$\frac{1}{2}$	25.1	$SiMe_4$
^{17}O	0.04	$\frac{5}{2}$	13.5	H_2O
^{19}F	100	$\frac{1}{2}$	94.0	$CFCl_3$
^{23}Na	100	$\frac{3}{2}$	26.45	NaCl (1 M en H_2O)
^{27}Al	100	$\frac{5}{2}$	26.1	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$
^{29}Si	4.7	$\frac{1}{2}$	19.9	$SiMe_4$
^{31}P	100	$\frac{1}{2}$	40.5	H_3PO_4 (84%, aq)
^{77}Se	7.6	$\frac{1}{2}$	19.1	$SeMe_2$
^{103}Rh	100	$\frac{1}{2}$	3.2	Rh (metal)
^{117}Sn	7.7	$\frac{1}{2}$	35.6	$SnMe_4$
^{119}Sn	8.6	$\frac{1}{2}$	37.3	$SnMe_4$
^{129}Xe	26.4	$\frac{1}{2}$	27.7	$XeOF_4$
^{183}W	14.3	$\frac{1}{2}$	4.2	Na_2WO_4 (en D_2O)
^{195}Pt	33.8	$\frac{1}{2}$	21.5	$Na_2[PtCl_6]$
^{199}Hg	16.8	$\frac{1}{2}$	17.9	$HgMe_2$

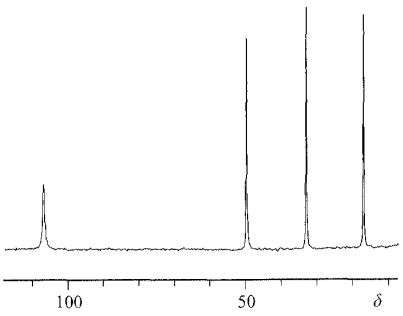
‡La frecuencia a la que opera un aparato viene definida por el campo del imán y se designa con la frecuencia a la cual está en resonancia el núcleo ^{1}H del $SiMe_4$.
*Es importante indicar la referencia al dar espectros de RMN ya que pueden utilizarse otras referencias.

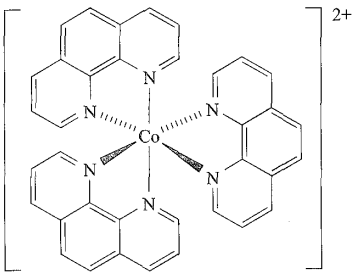
FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 2.5 Espectros de ^{1}H-RMN con desplazamiento paramagnético

La presencia de un centro paramagnético (es decir, un centro con uno o más electrones desapareados) en un compuesto, tiene importantes consecuencias en el espectro de ^{1}H-RMN. En primer lugar, se ve afectado el *campo magnético local* en cada núcleo ^{1}H. La diferencia de energía entre los estados de espín nuclear (consecuencia de aplicar un campo magnético externo en un experimento de RMN) surge de la interacción de los campos magnéticos de los núcleos que giran, con el campo aplicado. Sin embargo, el campo local que experimentan los núcleos no es el mismo que el campo aplicado porque los pares de electrones en el entorno del núcleo ^{1}H generan pequeños campos magnéticos locales. El campo magnético local es la suma del aplicado y de todos los campos más pequeños. Estos últimos dependen del ambiente químico del núcleo ^{1}H. Normalmente, las diferencias de los campos magnéticos locales para protones en entornos diferentes son pequeñas y, como consecuencia, el intervalo de desplazamientos químicos en el que se dan las señales de ^{1}H-RMN no es grande. En un compuesto paramagnético, hay un factor adicional: un campo magnético local grande originado por el electrón o los electrones desapareados del centro paramagnético. Esto contribuye a la diferencia de energía entre los estados de espín nuclear y, como resultado, el intervalo de desplazamientos químicos para las señales de ^{1}H-RMN es mucho mayor que para un compuesto diamagnético. El segundo efecto que se observa en los espectros de ^{1}H-RMN de compuestos paramagnéticos es el ensanchamiento de las señales. Este efecto tiene su origen en una reducción apreciable en el tiempo de vida del estado excitado, es decir, el tiempo de relajación (*véase* **Cuadro 2.4**) es muy corto. En algunos casos, el ensanchamiento es tan grande que no se obtienen señales bien resueltas.

Un ejemplo de centro paramagnético es un ion Co^{2+} que, en un complejo octaédrico, tiene uno o tres electrones desapareados (*véase* **Capítulo 20**). La figura siguiente muestra el espectro de ^{1}H-RMN del complejo de Co^{2+} $[Co(phen)_3]^{2+}$ (phen = 1,10-fenantrolina), cuya estructura también se muestra. Hay cuatro entornos diferentes para los protones aromáticos en el complejo y los desplazamientos químicos de las señales asignadas a estos núcleos ^{1}H están en el rango δ + 110 a +15.





[Le agradecemos a Barbara Brisig la obtención del espectro mostrado.]

Bibliografía adicional

I. Bertini and C. Luchinat (1996) *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 150 – «RMN de sustancias paramagnéticas».

unidos a centros metálicos o si las señales tienen un *desplazamiento paramagnético* (*véase*). El intervalo de desplazamiento químico en espectros de ^{13}C-RMN es normalmente δ + 250 a −50, para espectros de ^{31}P-RMN, $\approx\delta$ + 300 a −300 y para espectros de ^{77}Se-RMN, $\approx\delta$ + 2000 a −1000. La Figura 2.8 muestra el cambio en el desplazamiento químico del núcleo ^{31}P al pasar de la trifenilfosfina al correspondiente óxido. Dicho desplazamiento a frecuencia más elevada es típico cuando se oxida una fosfina terciaria (R_3P) y también suele ocurrir cuando un ligando de fosfina se coordina con un centro metálico del bloque *d*.

Acoplamiento espín-espín

La *multiplicidad* (número de líneas) y el patrón de la señal en el espectro de RMN del núcleo observado, vienen determinados por el espín y el número de *núcleos unidos*. La constante de acoplamiento entre los núcleos X e Y se denota J_{XY} y se mide en Hz.

En general la multiplicidad de una señal en el espectro de RMN puede obtenerse utilizando la Ecuación 2.40 en la que el núcleo

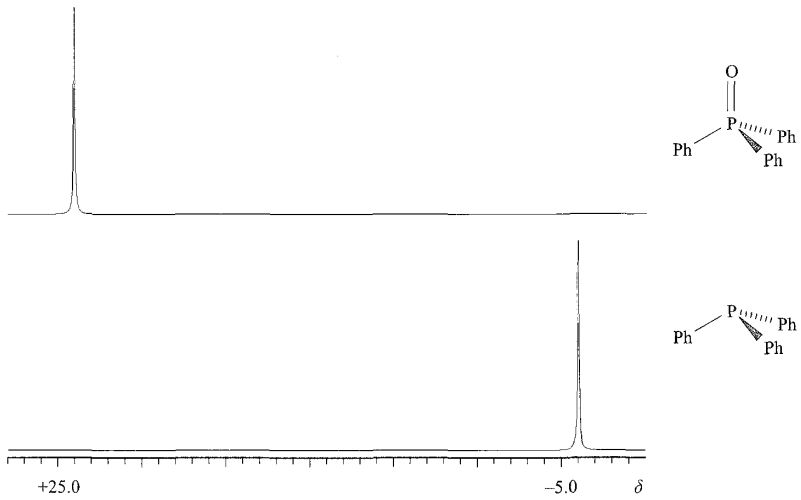


Fig. 2.8 El espectro de ^{31}P-RMN a 162 MHz de PPh_3 y $O{=}PPh_3$. Un desplazamiento a δ más elevada (mayor frecuencia) acompaña generalmente la oxidación de una fosfina terciaria; registrar el espectro de ^{31}P-RMN de una fosfina antes de utilizarla en el laboratorio es un método sencillo para comprobar la pureza de las fosfinas, que se oxidan fácilmente al aire.

observado está acoplado (*véase* Sección 2.4) a n núcleos equivalentes con número cuántico I.

$$\text{Multiplicidad (número de líneas)} = 2nI + 1 \qquad (2.40)$$

Caso 1: espectro de ^{31}P-RMN de $[PF_6]^-$

El espectro de ^{31}P-RMN de una sal que contiene el ion octaédrico $[PF_6]^-$ exhibe un septuplete binomial (Figura 2.9) que consiste en seis núcleos ^{19}F equivalentes ($I = \frac{1}{2}$) unidos a un núcleo ^{31}P central. El valor grande de J_{PF} 708 Hz es típico de constantes de acoplamiento ^{31}P–^{19}F para núcleos *directamente unidos*; la magnitud de las constantes de acoplamiento disminuye normalmente con la separación nuclear, pero una consecuencia de los valores grandes para núcleos unidos directamente es que se pueden observar *acoplamientos de largo alcance* (*véase* Sección 2).

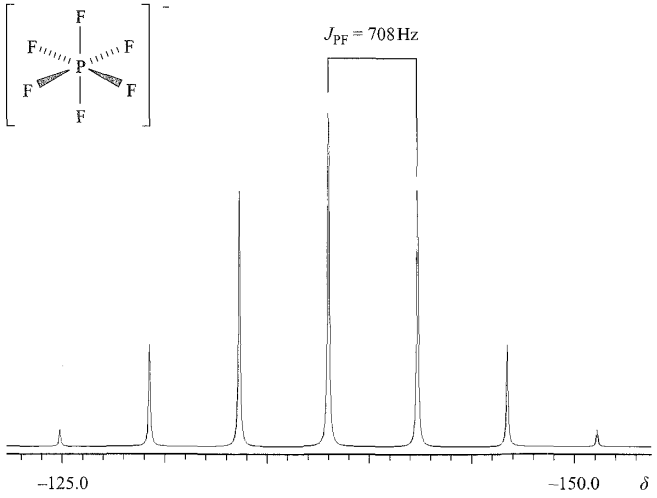


Fig. 2.9 El espectro de ^{31}P-RMN a 162 MHz de una sal de $[PF_6]^-$ está formado por un septuplete binomial. El valor de J_{PF} puede medirse entre cualquier par de líneas adyacentes de la señal.

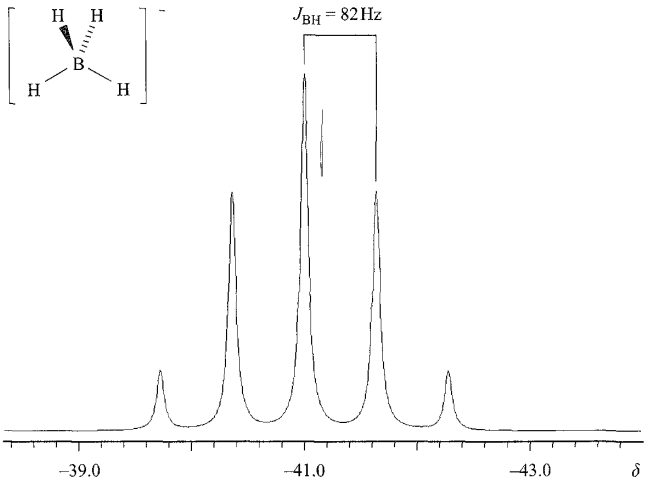
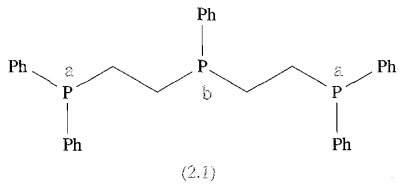


Fig. 2.10 El espectro de ^{11}B-RMN a 128 MHz de una disolución de $NaBH_4$ en CD_3COCD_3. El valor de J_{BH} puede medirse entre cualquier par de líneas adyacentes de la señal.

Caso 2: Espectro de ^{31}P-RMN de $Ph_2PCH_2CH_2P(Ph)CH_2CH_2PPh_2$



(2.1)

La estructura **2.1** muestra que $Ph_2PCH_2CH_2P(Ph)CH_2CH_2PPh_2$ contiene dos entornos para el fósforo, marcados como a y b; el espectro de ^{31}P-RMN presenta dos señales con una integral en relación 2:1. Para átomos de fósforo no equivalentes unidos directamente, los valores de J_{PP} suelen estar entre 450-600 Hz; en el compuesto **2.1** se observa un *acoplamiento de largo alcance* entre núcleos ^{31}P no equivalentes. Las señales debidas a los átomos P_b y P_a son un triplete y un doblete respectivamente; los valores de J_{PP} (29 Hz) medidos a partir de las dos señales son necesariamente iguales. Además puede observarse acoplamiento entre el ^{31}P y los núcleos ^{1}H más próximos. Rutinariamente se registran dos tipos de espectros de RMN heteronucleares: uno en el que se observa el acoplamiento con protones y otro en el que los protones están experimentalmente *desacoplados* del núcleo observado.

La notación $^{31}P\{^1H\}$ significa ^{31}P con desacoplamiento de protones; se utilizan notaciones análogas para otros desacoplamientos de protones.

Caso 3: Espectro de ^{11}B-RMN de $[BH_4]^-$

El espectro de ^{11}B-RMN de $Na[BH_4]$ se muestra en la Figura 2.10. El patrón de integración de las señales 1:4:6:4:1 corresponde al quintuplete esperado para cuatro núcleos ^{1}H equivalentes acoplados a ^{11}B. Aunque $I = \frac{3}{2}$ para ^{11}B, es el $I = \frac{1}{2}$ de los protones unidos lo que determina la naturaleza de la señal en el espectro de ^{11}B- RMN de $[BH_4]^-$.

Caso 4: Espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN de $PhMe_2P \cdot BH_3$

La Figura 2.11 muestra la estructura del aducto $PhMe_2P \cdot BH_3$ y su espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN. La señal es un multiplete con cuatro líneas (pero *no* un cuadruplete binomial) y se origina principalmente por el acoplamiento entre núcleos ^{31}P y ^{11}B. Para ^{11}B, $I = \frac{3}{2}$; esto significa que hay cuatro estados de espín con valores $+\frac{3}{2}$, $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$ y $-\frac{3}{2}$. Existe la *misma probabilidad* de que el núcleo ^{31}P «vea» el núcleo ^{11}B en cada uno de los cuatro estados de espín y esto tiene como resultado que la señal de ^{31}P se des-

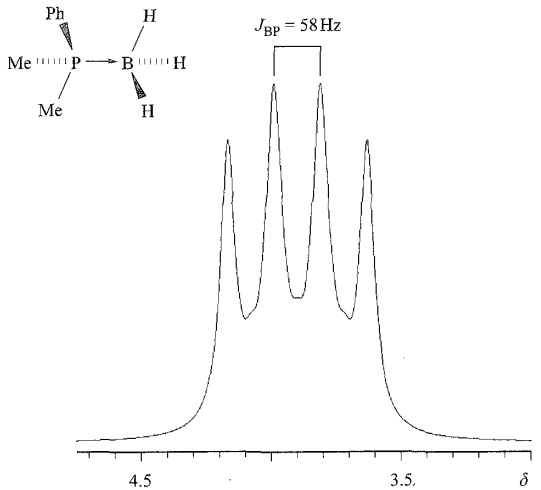


Fig. 2.11 El espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN a 162 MHz del aducto $PhMe_2P \cdot BH_3$. La señal de cuatro líneas *no* es un cuadruplete binomial sino un multiplete aproximadamente 1:1:1:1.

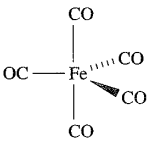
doble en un multiplete con cuatro líneas de la misma intensidad: 1:1:1:1. La señal observada se complica por el hecho de que ^{11}B tiene una abundancia del 80% y el segundo isótopo, ^{10}B, es también activo en RMN ($I = 3$). Este también se acopla con el núcleo ^{31}P dando lugar a un multiplete de siete líneas (1:1:1:1:1:1:1), pero el valor de $J_{^{31}P^{10}B}$ es menor que $J_{^{31}P^{11}B}$. El resultado son dos señales que se solapan, pero la característica dominante es el multiplete 1:1:1:1 cuya forma se ve afectada tanto por el multiplete subyacente de siete líneas como por los efectos de relajación.

Caso 5: Espectro de ^{19}F-RMN de $[XeF_5]^-$

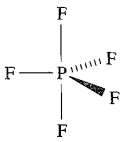
El ion plano $[XeF_5]^-$ contiene cinco átomos de F equivalentes (*véase*). Ambos núcleos ^{19}F y ^{129}Xe son activos en RMN: ^{19}F, $I = \frac{1}{2}$, 100% de abundancia; ^{129}Xe, $I = \frac{1}{2}$, 26.4%. El espectro de ^{19}F-RMN de $[XeF_5]^-$ se muestra en la Figura 2.12. La equivalencia de los núcleos ^{19}F da lugar a una señal; el 26.4% de los F centrales están unidos a ^{129}Xe y los restantes están unidos a otros núcleos de Xe. El espectro puede ser interpretado en términos de un singlete (la línea central) debida al 73.6% de los núcleos ^{19}F más un doblete que se solapa debido al 26.4% de los núcleos ^{19}F que se acoplan con ^{129}Xe. El centro del doblete coincide con la posición del singlete ya que *todos* los núcleos ^{19}F están en resonancia a la misma frecuencia. Los dos picos laterales de la Figura 2.12 se llaman *picos satélite*.

Especies no rígidas estereoquímicamente

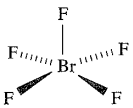
En los ejemplos de espectros de RMN vistos hasta ahora se ha considerado que, con la excepción de la libre rotación alrededor de enlaces sencillos, la molécula o ion es estática en disolución. Para la mayoría de las especies orgánicas e inorgánicas esta suposición es válida, sin embargo debe considerarse la posibilidad de la *no rigidez estereoquímica (fluxionalidad) en la escala temporal de la espectroscopía de RMN*. Especies con número de coordinación cinco tales como $Fe(CO)_5$, **2.2**, PF_5, **2.3** y BrF_5, **2.4**, constituyen un grupo de compuestos en los que la barrera de activación para su comportamiento dinámico en disolución es relativamente baja y el intercambio de sustituyentes, fácil.



(2.2)



(2.3)



(2.4)

La inclusión de la frase «en la escala temporal de la espectroscopía de RMN» es importante. La escala temporal de la técnica espectroscópica de RMN (10^{-1} a 10^{-5} s, según el núcleo observado) es relativamente larga y considerablemente más larga que la de la espectroscopía IR; $Fe(CO)_5$ aparece como estática en la escala temporal de la espectroscopía IR, pero dinámica en la escala temporal de un experimento de ^{13}C-RMN. El bajar la temperatura ralentiza el comportamiento dinámico y *puede* hacerlo más lento que la escala temporal espectroscópica. Sin embargo, algunos procesos fluxionales tienen barreras de energía muy bajas; incluso a 103 K, los grupos CO axiales y ecuatoriales en $Fe(CO)_5$ intercambian sus posiciones y el espectro de ^{13}C-RMN consiste en una señal correspondiente al ambiente promedio de ^{13}C. Por otra parte, el espectro de ^{19}F-RMN en disolución a temperatura ambiente de BrF_5 exhibe un doblete y un quintuplete binomial (debido al acoplamiento $^{19}F-^{19}F$) con una integración relativa 4:1 y esto es consistente con la estructura **2.4**. Por encima de 450 K se observa una señal, indicando que los cinco átomos de F son equivalentes en la escala temporal de RMN, es decir, la molécula de BrF_5 es fluxional. Al pasar del límite de

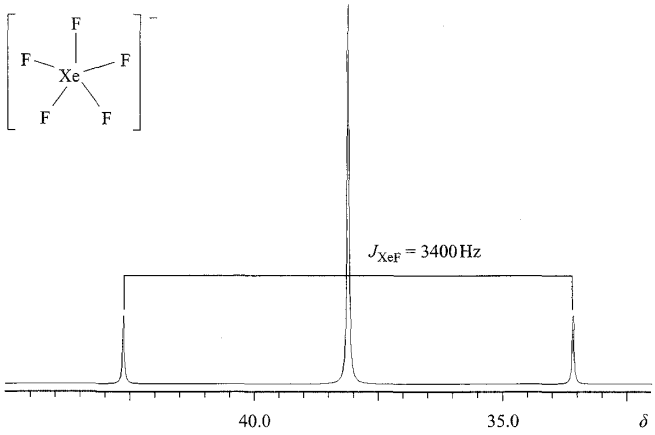
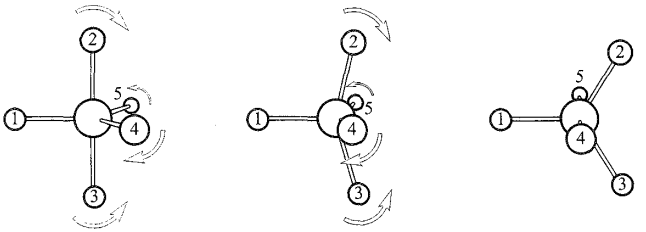


Fig. 2.12 El espectro de ^{19}F-RMN a 376 MHz de $[XeF_5]^-$, simulado utilizando parámetros de la bibliografía. La abundancia isotópica de ^{129}Xe es 26.4%; el centro del doblete coincide con la posición del singlete. (K. O. Christe *et al.* (1991) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, p. 3351.)



Bipirámide trigonal (los átomos 2 y 3 están en posición axial) | Pirámide de base cuadrada | Bipirámide trigonal (los átomos 4 y 5 están en posición axial)

Fig. 2.13 La pseudorrotación de Berry interconvierte una estructura bipiramidal-trigonal en otra pasando por una pirámide de base cuadrada como intermedio. La numeración ilustra que las posiciones axial y ecuatorial en la bipirámide trigonal se intercambian.

baja a alta temperatura las dos señales alcanzan la *coalescencia* para dar una sola resonancia.

El proceso dinámico normal en el que están involucradas las especies con número de coordinación 5 en disolución es la *pseudorrotación de Berry*†. Aunque las repulsiones ligando-ligando están minimizadas en una disposición de bipirámide trigonal, solo se necesita una pequeña cantidad de energía para convertirla en una pirámide de base cuadrada. La interconversión lleva consigo pequeñas perturbaciones de los ángulos de enlace subtendidos desde el átomo central y la repetición continuada del proceso tiene como resultado que cada sustituyente «visite» ambas posiciones, ecuatorial y axial, de la estructura bipiramidal-trigonal (Figura 2.13).

Procesos de intercambio en disolución

Hay una serie de cationes hidratados en disolución acuosa que experimentan intercambio con el disolvente a velocidades lo suficientemente pequeñas como para ser observados en la escala temporal de la espectroscopía de RMN utilizando el marcaje isotópico con ^{17}O; ^{17}O tiene $I = \frac{5}{2}$, mientras que tanto ^{16}O como ^{18}O son inactivos en RMN. Se observa un desplazamiento químico diferente para los núcleos ^{17}O en el agua en grandes cantidades y en el agua de coordinación; a partir de la relación de intensidad de las señales, se pueden obtener números de hidratación. Por ejemplo, se ha comprobado que Al^{3+} está presente como $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

Reacciones como la de la Ecuación 2.41 se conocen como *reacciones de redistribución.*

$$PCl_3 + P(OEt)_3 \rightleftharpoons PCl_2(OEt) + PCl(OEt)_2 \qquad (2.41)$$

Una *reacción de redistribución* es aquella en la que los sustituyentes se intercambian entre las especies pero los tipos de enlace y el número de cada tipo de enlace permanece igual.

La posición del equilibrio puede seguirse utilizando espectroscopía de ^{31}P-RMN ya que cada una de las cuatro especies tiene un desplazamiento químico característico. Los datos de velocidad se obtienen siguiendo la variación de las integrales relativas de las señales con el tiempo; las constantes de equilibrio (y de ahí los valores de ΔG° ya que $\Delta G^0 = -RT\ln K$) pueden obtenerse a partir de las integrales relativas de las señales cuando ya no hay más cambio (es decir, cuando se ha establecido el equilibrio); determinando ΔG° a diferentes temperaturas, se pueden obtener los valores de ΔH° y ΔS° utilizando las Ecuaciones 2.42 y 2.43.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \qquad (2.42)$$

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \qquad (2.43)$$

Los valores de ΔH° para este tipo de reacciones son prácticamente cero y por tanto la redistribución de los grupos está gobernada por un aumento de entropía del sistema.

2.12 Espectroscopia Mössbauer en química inorgánica

La espectroscopía Mössbauer no es ni mucho menos tan utilizada como la espectroscopía de RMN y esto se refleja en la breve cobertura que se hace aquí.

La técnica de la espectroscopía Mössbauer

El *efecto Mössbauer* consiste en la emisión y absorción resonante de los rayos γ nucleares, estudiados en condiciones tales que los núcleos tengan una velocidad de retroceso despreciable cuando se emiten o absorben los rayos γ. Esto solo se logra trabajando con *muestras sólidas* en las cuales los núcleos están rígidamente sujetos en una estructura cristalina. La energía, y por tanto la frecuencia de la radiación γ implicada, corresponde a la transición entre el estado fundamental y los estados excitados de vida corta de los núclidos en cuestión. La Tabla 2.4 da propiedades de varios núcleos que pueden ser observados mediante espectroscopía Mössbauer.

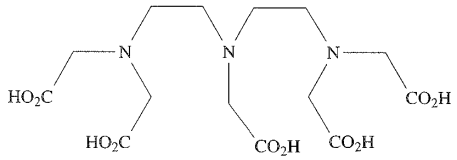
Se ilustra el estudio del efecto Mössbauer en relación con la espectroscopía de ^{57}Fe. El equipamiento básico incluye una

† Un estudio que va más allá de la pseudorrotación de Berry y considera el «mecanismo de palanca» en SF_4 (basado en una estructura bipiramidal-trigonal con una posición ecuatorial ocupada por un par de electrones solitario) y especies relacionadas, es: M. Mauksch and P. von R. Schleyer (2001) *Inorganic Chemistry*, vol. 40, p. 1756.

APLICACIONES

Cuadro 2.6 Resonancia Magnética de Imagen (RMI)

La resonancia magnética de imagen (RMI) es una técnica clínica que permite obtener una imagen, por ejemplo, de un órgano humano o un tumor. La imagen se genera con la información obtenida a partir de las señales del espectro de ^{1}H-RMN del agua. La intensidad de las señales depende de los tiempos de relajación del protón y de la concentración del agua. Los tiempos de relajación pueden ser alterados, y la imagen mejorada, utilizando *agentes de contraste para RMI*. Los compuestos de coordinación que contienen Gd^{3+}, Fe^{3+} o Mn^{2+} paramagnéticos son potencialmente adecuados como agentes de contraste y, de ellos, los complejos que contienen el ion Gd^{3+} han demostrado hasta ahora ser especialmente útiles. Para minimizar los efectos laterales tóxicos en los pacientes, el Gd^{3+} debe ser introducido en forma de complejo que no se disocie en el organismo, por ello los ligandos quelantes son particularmente adecuados (*véase* **Capítulo 6** para una discusión sobre constantes de estabilidad). La excreción es asimismo un factor importante; los complejos no deben permanecer en el organismo más tiempo del necesario. Uno de los ligandos de éxito utilizados deriva de H_5DTPA; después de la inyección intravenosa para introducir $[Gd(DPTA)]^{2-}$, la eliminación por los riñones tarda unos 30 min.



H_5DTPA

Si se necesita una imagen de un determinado órgano, es importante encontrar un agente de contraste que *permita visualizar* ese órgano, por ejemplo los complejos de gadolinio(III) se utilizan para visualizar el hígado.

El tener que observar las señales de protón en algunos órganos (por ejemplo, los pulmones) presenta problemas respecto a la RMI. Se ha probado el uso de ^{129}Xe para resonancia de imagen como medio de superar algunas de las dificultades asociadas con la observación de protones. En condiciones adecuadas, introducir ^{129}Xe gas en los pulmones de ratones permite observar excelentes imágenes.

Bibliografía adicional

M. S. Albert, G. D. Cates, B. Driehuys, W. Happer, B. Saam, C. S. Springer and A. Wishnia (1994) *Nature*, vol. 370, p. 199 – «Resonancia magnética de imagen biológica utilizando un láser de ^{129}Xe polarizado».

P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry and R. B. Lauffer (1999) *Chemical Reviews*, vol. 99, p. 2293 – «Quelatos de gadolinio(III) como agentes de contraste para RMI; estructura, dinámica y aplicaciones».

J. F. Desreux and V. Jacques (1995) in *Handbook of Metal-Ligand Interactions in Biological Fluids*, ed. G. Berthon, vol. 2, p. 1109, Dekker, New York – «Papel de las interacciones metal-ligando en el diseño de agentes de contraste para RMI».

S. H. Koening and R. D. Brown (1995) in *Handbook of Metal-Ligand Interactions in Biological Fluids*, ed. G. Berthon, vol. 2, p. 1093, Dekker, New York – «Relajación de agentes de contraste para RMI. Conceptos y principios».

R. A. Moats, S. E. Fraser and T. J. Meade (1997) *Angewandte Chemie, International Edition in English*, vol. 36, p. 726 – «Un agente "elegante" para resonancia magnética de imagen que informa sobre actividad enzimática específica».

S. Zhang, P. Winter, K. Wu and A. D. Sherry (2001) *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, p. 1517 – «Un nuevo agente de contraste para RMI basado en europio(III)».

fuente radiactiva, un absorbente sólido con la muestra que contiene ^{57}Fe y un detector de rayos γ. Para muestras de ^{57}Fe la fuente radiactiva es ^{57}Co y se incorpora en acero inoxidable; la fuente de ^{57}Co se desintegra por captura de un electrón extranuclear para dar el estado excitado de ^{57}Fe que emite radiación γ al volver a su estado fundamental. Si el ^{57}Fe está presente en la misma forma en la fuente y en el absorbente, tiene lugar una absorción resonante y no se transmite radiación. Sin embargo, si el ^{57}Fe de la fuente y del absorbente está presente en dos formas distintas, la absorción *no* tiene lugar y la radiación γ alcanza el detector. Mover la fuente a diferentes velocidades hacia o fuera del absorbente de ^{57}Fe, tiene el efecto de variar la energía de

Propiedades de núcleos seleccionados observados mediante espectroscopía Mössbauer. La fuente radiactiva proporciona la radiación γ necesaria para el efecto Mössbauer.

Núcleo observado	Abundancia natural/%	Estado de espín fundamental	Estado de espín excitado	Fuente radiactiva‡
^{57}Fe	2.2	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	^{57}Co
^{119}Sn	8.6	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	^{119m}Sn
^{99}Ru	12.7	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	^{99}Rh
^{197}Au	100	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	^{197m}Pt

‡ m = metaestable.

la radiación γ (por efecto Doppler). La velocidad del movimiento necesaria para ocasionar una absorción máxima relativa al acero inoxidable (definida arbitrariamente como cero para el hierro) se denomina *desplazamiento isomérico* del ^{57}Fe en la muestra, con unidades de mm s^{-1}.

¿Qué pueden decirnos los datos sobre desplazamiento isomérico?

El desplazamiento isomérico nos da una medida de la densidad electrónica en el ^{57}Fe central; los valores de desplazamiento isomérico se pueden utilizar para determinar el estado de oxidación del átomo de Fe. Análogamente, en la espectroscopía Mössbauer de ^{197}Au, los desplazamientos isoméricos pueden utilizarse para distinguir entre Au(I) y Au(III). Hemos elegido tres ejemplos específicos de la química del hierro.

El catión $[Fe(NH_3)_5(NO)]^{2+}$ les ha planteado a los químicos una ambigüedad en términos de la descripción del enlace que, en algunos casos, se ha descrito como una unidad $[NO]^+$ enlazada a un centro de Fe(I). Los resultados de espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe han puesto de manifiesto que la descripción correcta es la de un ligando $[NO]^-$ unido a un centro de Fe(III).

Los estados de oxidación formales del hierro en $[Fe(CN_6)]^{4-}$ y $[Fe(CN)_6]^{3-}$ son +2 y +3; sin embargo, la cercanía de los desplazamientos isoméricos para estas especies sugiere que los estados de oxidación reales son similares y esto puede interpretarse en el sentido de que un electrón extra del $[Fe(CN)_6]^{4-}$ está deslocalizado en los ligandos ciano más que en el hierro central.

Las diferencias en el desplazamiento isomérico pueden utilizarse para distinguir entre diferentes entornos del hierro en la misma molécula: la existencia de dos señales en el espectro Mössbauer de $Fe_3(CO)_{12}$ proporcionó la primera prueba de la presencia de dos tipos de átomos de hierro en la estructura en estado sólido (Figura 2.14), hecho que ha sido confirmado por métodos de difracción de rayos X.

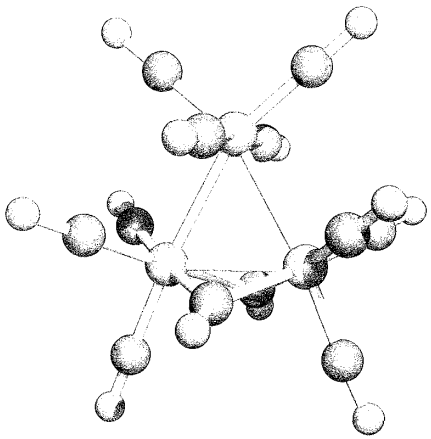


Fig. 2.14 Estructura en estado sólido de $Fe_3(CO)_{12}$ determinada por métodos de difracción de rayos X. La molécula posee dos entornos para el Fe debido a la disposición de los grupos CO. Código de colores: Fe, verde; C, gris; O, rojo.

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ❑ neutrón
- ❑ protón
- ❑ nucleón
- ❑ núclido
- ❑ número másico
- ❑ defecto de masa
- ❑ energía de enlace
- ❑ desintegración radiactiva
- ❑ ecuación de velocidad de primer orden
- ❑ constante de velocidad de primer orden
- ❑ vida media
- ❑ partícula α
- ❑ partícula β (β^-)
- ❑ radiación γ
- ❑ positrón (β^+)
- ❑ neutrino (ν_e)
- ❑ *antineutrino*
- ❑ transmutación de un elemento
- ❑ fisión nuclear
- ❑ fusión nuclear
- ❑ neutrón lento (térmico)
- ❑ neutrón rápido
- ❑ elemento transuránido
- ❑ enriquecimiento isotópico
- ❑ energía del punto cero
- ❑ reacción de intercambio isotópico
- ❑ efecto isotópico cinético
- ❑ escala temporal espectroscópica
- ❑ número cuántico de espín nuclear, I
- ❑ desplazamiento químico (en espectroscopía de RMN)
- ❑ acoplamiento espín-espín (en espectroscopía de RMN)
- ❑ espectro de RMN con desacoplamiento de protones
- ❑ multiplicidad de una señal en espectroscopía de RMN
- ❑ picos satélite (en un espectro de RMN)
- ❑ no rígidas estereoquímicamente
- ❑ fluxionalidad
- ❑ pseudorrotación de Berry
- ❑ reacción de redistribución
- ❑ efecto Mössbauer
- ❑ desplazamiento isomérico (en espectroscopía Mössbauer)

Bibliografía adicional

Cinética básica de reacción

C. E. Housecroft and E. C. Constable (2002) *Chemistry*, Prentice Hall, Harlow – El Capítulo 14 cubre la cinética de reacción de primer orden con ejemplos resueltos e incluye fundamentos matemáticos para la integración de las ecuaciones de velocidad.

Química nuclear

G. R. Choppin, J.-O. Liljenzin and J. Rydberg (1995) *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*, 2nd edn, Butterworth-Heinemann, Oxford – Una excelente explicación de ambos temas así como de sus aplicaciones químicas y prácticas.

G. Friedlander, J. W. Kennedy, E. S. Macias and J. M. Miller (1981) *Nuclear and Radiochemistry*, 3rd edn, Wiley, New York – Un libro general sobre la radioquímica y sus aplicaciones.

J. Godfrey, R. McLachlan and C. H. Atwood (1991) *Journal of Chemical Education*, vol. 68, p. 819 – Un artículo titulado «Reacciones nucleares frente a reacciones inorgánicas» proporciona un estudio comparativo incluyendo un resumen de la cinética de la desintegración radiactiva.

N. N. Greenwood and A. Earnshaw (1997) *Chemistry of the Elements*, 2nd edn, Butterworth-Heinemann, Oxford – El Capítulo 1 explica el origen de los elementos y de los procesos nucleares.

D. C. Hoffmann (1994) *Chemical & Engineering News*, 2 May issue, p. 24 – Un artículo titulado «Los elementos más pesados» que da una buena sensación sobre los problemas y la fascinación que llevan consigo el trabajar con los elementos transuránidos.

D. C. Hoffmann and G. R. Choppin (1986) *Journal of Chemical Education*, vol. 63, p. 1059 – Una discusión sobre los residuos nucleares de alto nivel.

D. C. Hoffmann and D. M. Lee (1999) *Journal of Chemical Education*, vol. 76, p. 331 – Un artículo excelente que cubre el desarrollo y perspectivas futuras de la química de «átomo en átomo».

Espectroscopias de RMN y Mössbauer

C. Brevard and P. Granger (1981) *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, Wiley-Interscience, New York – Un libro de referencia que incluye propiedades nucleares, referencias estándar, rangos típicos de desplazamiento químico y constantes de acoplamiento.

C. E. Housecroft (1994) *Boranes and Metallaboranes: Structure, Bonding and Reactivity*, 2nd edn, Ellis Horwood, Hemel Hempstead – El Capítulo 2 incluye una explicación sobre la interpretación de los espectros de RMN de ^{11}B y ^{1}H de boranos y sus derivados.

B. K. Hunter and J. K. M. Sanders (1993) *Modern NMR Spectroscopy: A Guide for Chemists*, 2nd edn, Oxford University Press, Oxford – Un libro excelente, detallado y ameno

A. G. Maddock (1997) *Mössbauer Spectroscopy: Principles and Applications*, Horwood Publishing, Chichestre – Una descripción completa de la técnica y sus aplicaciones.

R. V. Parish (1990), *NMR, NQR, EPR and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester – Un libro que trata de la teoría, aplicaciones e interpretación de espectros; incluye problemas al final de cada capítulo.

J. K. M. Sanders, E. C. Constable, B. K. Hunter and C. M. Pearce (1993) *Modern NMR Spectroscopy: A Workbook of Chemical Problems*, 2nd edn, Oxford University Press, Oxford – Una valiosa colección de ejercicios de resolución de problemas en espectroscopía de RMN.

Problemas

2.1 Establecer el número de neutrones, protones y electrones presentes en cada uno de los siguientes isótopos: (a) $^{19}_{9}F$; (b) $^{59}_{27}Co$; (c) $^{235}_{92}U$.

2.2 ¿Qué se entiende por los términos: (a) número atómico; (b) número másico; (c) defecto de masa; (d) energía de enlace por nucleón?

2.3 Utilizando los datos del Apéndice 5, dibujar una representación del espectro de masas del Ba atómico natural.

2.4 El radio-224 es radiactivo y se desintegra emitiendo una partícula α. (a) Escribir una ecuación para este proceso. (b) La desintegración del radio-224 produce helio gas. Rutherford y Geiger determinaron que las partículas α eran emitidas por $^{224}_{88}Ra$ a razón de 7.65×10^{12} s^{-1} mol^{-1}, lo que corresponde a un ritmo de producción de helio de 2.90×10^{-10} L s^{-1} a 273 K, 1 bar. Si un mol de helio ocupa 22.7 L (273 K, 1 bar), estimar el valor de la constante de Avogadro.

2.5 Utilizar los siguientes datos para determinar la vida media de $^{218}_{84}Po$ y la constante de velocidad para la desintegración de $^{218}_{84}Po$.

Tiempo/s	0	200	400	600	800	1000
Moles $^{218}_{84}Po$	0.250	0.110	0.057	0.025	0.012	0.005

2.6 La vida media de estroncio-90 es 29.1 años. Determinar la constante de velocidad para la desintegración de estroncio-90 en unidades de s^{-1}. [La unidad en el SI de tiempo es el segundo.]

2.7 Completar la tabla siguiente que se refiere a las posibles reacciones nucleares de un núclido:

Tipo de reacción	Cambio en el número de protones	Cambio en el número de neutrones	Cambio en el número másico	¿Se forma un nuevo elemento?
pérdida de partículas α				
pérdida de partículas β				
pérdida de positrones				
reacción (n, γ)				

2.8 Identificar la partícula emitida en cada etapa de la Figura 2.3.

2.9 Interpretar el sistema de notación de las siguientes reacciones nucleares: (a) $^{58}_{26}Fe(2n, \beta)\ ^{60}_{27}Co$; (b) $^{55}_{25}Mn(n, \gamma)\ ^{56}_{25}Mn$; (c) $^{32}_{16}S(n, p)\ ^{32}_{15}P$; (d) $^{23}_{11}Na(\gamma, 3n)\ ^{20}_{11}Na$.

2.10 Identificar el segundo producto de fisión en las reacciones siguientes:

(a) $^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{142}_{56}Ba + ? + 2\,{}^{1}_{0}n$

(b) $^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{137}_{52}Te + ? + 2\,{}^{1}_{0}n$

2.11 En cada una de las siguientes reacciones, ¿los neutrones involucrados son «rápidos» o «lentos»? Razonar la respuesta

(a) $^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}H$

(b) $^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{239}_{92}U + \gamma$

(c) $^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{85}_{34}Se + {}^{148}_{58}Ce + 3{}^{1}_{0}n$

2.12 Determinar la vida media de Bk suponiendo que la representación de ln N frente a t es lineal, con un gradiente de -0.0023 día^{-1} donde N es el número de núclidos presentes en el tiempo t.

2.13 El espectro IR del CO natural muestra una absorción a 2170 cm^{-1} asignada al modo de vibración de la molécula. Si la muestra está enriquecida en ^{13}C, ¿qué cambio es de esperar en el espectro IR?

2.14 Si se disuelve P_4O_6 en una disolución acuosa de carbonato de sodio, puede cristalizar un compuesto **A** de fórmula Na_2HPO_3. El espectro IR de **A** contiene una banda a 2300 cm^{-1}. La banda correspondiente en el espectro IR de **B** (obtenido por un método análogo a partir de P_4O_6 y Na_2CO_3 disuelto en D_2O) está a 1630 cm^{-1}. Al recristalizar **A** en D_2O, sin embargo, no se ve afectado su espectro IR. Dar una interpretación a estas observaciones.

2.15 ¿Por qué se utiliza el método de análisis de dilución isotópica para determinar la solubilidad de sales poco solubles en lugar de un método basado en la determinación de la masa?

2.16 Se mezcló una pequeña cantidad del isótopo radiactivo $^{212}_{82}Pb$ con una determinada cantidad de una sal de plomo no radiactivo conteniendo 0.0100 g de plomo (A_r = 207). La muestra completa se disolvió en una disolución acuosa y precipitó cromato de plomo(II) ($PbCrO_4$) por adición de una sal de cromato soluble. La evaporación de 10 mL de líquido sobrenadante dio un residuo con una radiactividad de 4.17×10^{-5} la de la cantidad original de $^{212}_{82}Pb$. Calcular la solubilidad del cromato de plomo(II) en mol L^{-1}.

Para los Problemas 2.17 a 2.27, consultar la Tabla 2.3 para abundancias isotópicas cuando se necesiten.

2.17 ¿Por qué se mide una constante de acoplamiento en Hz y no es registrada como una diferencia de desplazamiento químico?

2.18 Se observan a menudo acoplamientos de largo alcance entre núcleos ^{31}P y ^{19}F, entre ^{31}P y ^{1}H, pero no entre núcleos ^{1}H no equivalentes lejanos. ¿Qué indica este hecho sobre la magnitud relativa de los valores de J_{PF}, J_{PH} y J_{HH} para los respectivos pares de núcleos cuando están unidos directamente?

2.19 Razonar el hecho de que el espectro de ^{13}C-RMN de CF_3CO_2H está formado por dos cuadrupletes binomiales con constantes de acoplamiento 44 y 284 Hz, respectivamente.

2.20 ¿Cómo podría utilizarse la espectroscopía de ^{31}P-RMN para distinguir entre Ph_2PH y Ph_3P?

2.21 El espectro de ^{31}P-RMN de PMe_3 consiste en un multiplete binomial de diez líneas (J 2.7 Hz). (a) Explicar esta observación. (b) Predecir la naturaleza del espectro de ^{1}H-RMN de PMe_3.

2.22 El espectro de ^{29}Si-RMN del compuesto **2.5** muestra un triplete con una constante de acoplamiento de 194 Hz. (a) Razonar estos datos y (b) predecir la naturaleza de la señal en

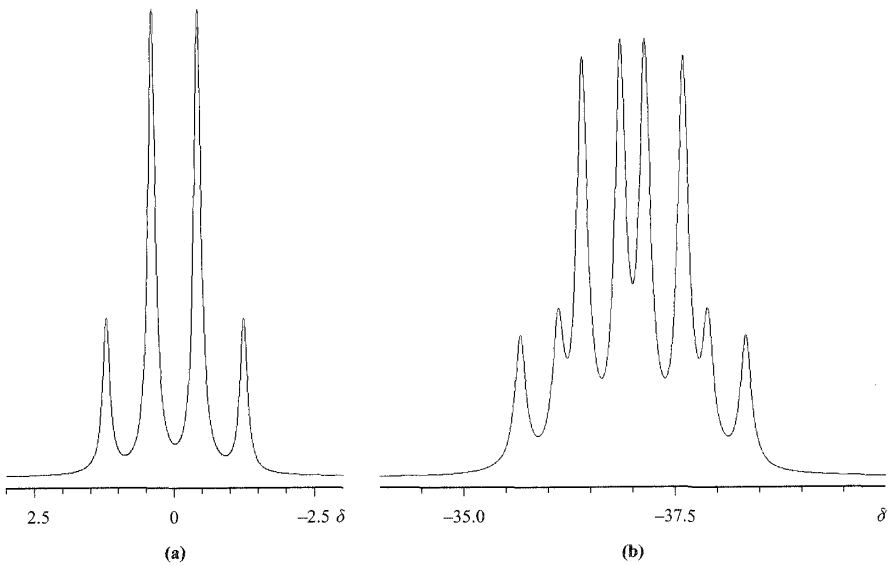
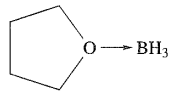


Fig. 2.15 Figura para el Problema 2.23.

el espectro de ^{1}H-RMN de **2.5** asignada a los protones unidos al silicio. [^{29}Si: 4.7% de abundancia; $I = \frac{1}{2}$]

(2.5)

2.23 La Figura 2.15 muestra el espectro de ^{11}B-RMN de (a) THF·BH_3 (**2.6**) y (b) $PhMe_2$·BH_3. Interpretar el patrón de acoplamiento y señalar en la figura dónde habría que medir las constantes de acoplamiento relevantes.



(2.6)

2.24 (a) Predecir la estructura de SF_4 utilizando el modelo RPECV. (b) Explicar el hecho de que a 298 K y en disolución, el espectro de ^{19}F-RMN de SF_4 exhibe un singlete pero a 175 K se observan dos tripletes de la misma intensidad.

2.25 El espectro de ^{19}F-RMN de cada una de las siguientes moléculas exhibe una señal. ¿Para qué especies es consistente esta observación con una estructura molecular estática como predice la teoría RPECV: (a) SiF_4; (b) PF_5; (c) SF_6; (d) SOF_2; (e) CF_4?

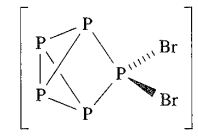
2.26 Explicar a grandes rasgos el mecanismo de pseudorrotación de Berry dando dos ejemplos de moléculas que experimenten este proceso.

2.27 ¿Es correcto interpretar la frase «estructura estática en disolución» en el sentido de necesariamente rígida? Utilizar las siguientes moléculas para ilustrar la respuesta: PMe_3; $OPMe_3$; PPh_3; $SiMe_4$.

Problemas adicionales sobre espectroscopía de RMN

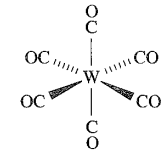
2.28 Explicar el hecho de que el espectro de ^{29}Si-RMN de una mezcla de $SiCl_4$ y $SiBr_4$ que se ha dejado en reposo 40 h, contiene cinco singletes que incluyen los asignados a $SiCl_4$ (δ − 19) y a $SiBr_4$ (δ − 90).

2.29 La estructura de $[P_5Br_2]^+$ se muestra en el diagrama **2.7**. Explicar el hecho de que el espectro de ^{31}P-RMN de este catión a 203 K consiste en un doblete de tripletes (*J* 321 Hz, 149 Hz), un triplete de tripletes (*J* 321 Hz, 26 Hz) y un triplete de dobletes (*J* 149 Hz, 26 Hz).



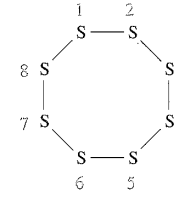
(2.7)

2.30 El hexacarbonilo de wolframio (**2.8**) contiene seis ligandos CO equivalentes. En relación con la Tabla 2.3, sugerir qué se esperaría observar en el espectro de ^{13}C-RMN de una muestra de $W(CO)_6$ enriquecida en ^{13}C.



(2.8)

2.31 Los compuestos Se_nS_{8-n} con $n = 1 - 5$ son similares estructuralmente a S_8. La estructura **2.9** muestra una representación del ciclo S_8 (realmente no es plano) con la numeración de los átomos; todos los átomos de S son equivalentes. Utilizando dicha información, dibujar las estructuras de SeS_7, 1,2-Se_2S_6, 1,3-Se_2S_6, 1,2,3-Se_3S_5, 1,2,4-Se_3S_5, 1,2,5,-Se_3S_5 y 1,2,3,4,-Se_4S_4. ¿Cuántas señales se esperarían en el espectro de RMN de ^{77}Se ($I = \frac{1}{2}$, 7.6%) para cada compuesto?



(2.9)

2.32 Explicar por qué el espectro de ^{19}F-RMN de $BFCl_2$ consiste en un cuadruplete 1:1:1:1. ¿Qué se espera observar en el espectro ^{19}F-RMN de BF_2Cl? Los datos para los núcleos activos en RMN de estos compuestos se dan en la Tabla 2.3.

2.33 Razonar el hecho de que a 173 K la espectroscopía de ^{1}H-RMN muestra que $SbMe_5$ posee solo un tipo de grupo Me.

2.34 Las disoluciones de $NbCl_5$ y HF en MeCN contienen una mezcla de especies octaédricas $[NbF_6]^-$, $[NbF_5Cl]^-$, $[NbF_4Cl_2]^-$, $[NbF_3Cl_3]^-$ y $[NbF_2Cl_4]^-$. Predecir el número de señales y su patrón de acoplamiento en el espectro de ^{19}F-RMN para cada uno de los componentes de esta mezcla, teniendo en cuenta posibles isómeros. (Suponer estructuras estáticas y que no hay acoplamiento con ^{193}Nb.)

Capítulo

3

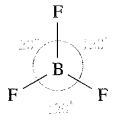
Una introducción a la simetría molecular

TEMAS

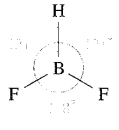
- Operaciones de simetría y elementos de simetría
- Grupos puntuales
- Una introducción a las tablas de caracteres
- Espectroscopía infrarroja
- Moléculas quirales

3.1 Introducción

En química, la simetría es importante tanto a nivel molecular como en sistemas cristalinos; la comprensión de la simetría es esencial al estudiar la espectroscopía y hacer cálculos sobre las propiedades moleculares. Un tratamiento de la *simetría cristalina* no es adecuada en este libro y vamos a introducir solo la *simetría molecular*. A efectos cualitativos, es suficiente con referirse a la forma de una molécula utilizando términos como tetraédrica, octaédrica o plano-cuadrada. Sin embargo, el uso común de estos términos no siempre es preciso; por ejemplo, consideremos la estructura de BF_3, **3.1** y de BF_2H, **3.2**, ambas planas. Una molécula de BF_3 se describe correctamente como trigonal plana ya que sus propiedades de simetría son totalmente consistentes con esa descripción; todos los ángulos de enlace F–B–F son de 120° y las distancias de enlace B–F, idénticas (131 pm). Es correcto decir que el boro central en BF_2H, **3.2**, está en un ambiente *pseudotrigonal plano* pero las propiedades de simetría molecular no son las mismas que las de BF_3. El ángulo de enlace F–B–F en BF_2H es más pequeño que el de los dos ángulos H–B–F y el enlace B–H es más corto (119 pm) que los enlaces B–F (131 pm).



(3.1)



(3.2)

El término *simétrico* implica que una especie posee varias configuraciones indistinguibles. Al girar la estructura **3.1** en el plano del papel 120°, la estructura resultante es indistinguible de la primera; otro giro de 120° da como resultado una tercera orientación molecular indistinguible (Figura 3.1). Esto *no* se cumple si llevamos a cabo las mismas operaciones de rotación con BF_2H.

La *teoría de grupos* es el tratamiento matemático de la simetría. En este capítulo se introduce el lenguaje fundamental de la teoría de grupos (*operación de simetría*, *elemento de simetría*, *grupo puntual* y *tabla de caracteres*). Este capítulo no pretende dar una visión exhaustiva de la simetría molecular, sino más bien introducir la terminología más común y su significado. Se incluye en este capítulo una introducción a los espectros vibracionales de moléculas inorgánicas sencillas poniendo énfasis en el uso de esta técnica para distinguir entre las posibles estructuras de moléculas XY_2, XY_3 y XY_4. Un análisis completo de las coordenadas normales de estas especies está más allá del cometido de este libro.

3.2 Operaciones de simetría y elementos de simetría

En la Figura 3.1 se aplican rotaciones de 120° a BF_3 y se ve que cada rotación genera una representación de la molécula, indistinguible de la primera. Cada rotación constituye un ejemplo de una *operación de simetría*.

Una *operación de simetría* es una operación realizada sobre un objeto que lo deja en una configuración indistinguible de la configuración original y que se puede superponer a ella.

Las rotaciones descritas en la Figura 3.1 se realizan alrededor de un eje perpendicular al plano del papel y que pasa a través del átomo de boro; el eje es un ejemplo de *elemento de simetría*.

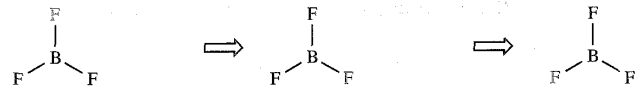


Fig. 3.1 La rotación de 120° de la molécula trigonal plana BF_3 genera una representación de la estructura que es indistinguible de la primera; un átomo de F se señala en rojo simplemente como marca. Una segunda rotación de 120° da otra representación estructural indistinguible.

Una operación de simetría se lleva a cabo con relación a puntos, líneas o planos; son los *elementos de simetría.*

Rotación alrededor de un eje de simetría de orden *n*

La operación de simetría de rotación alrededor de un eje de orden *n* (el elemento de simetría) se denota con el símbolo C_n, para el cual el ángulo de rotación es $\frac{360^\circ}{n}$; *n* es un número entero, por ejemplo: 2, 3 o 4. Aplicando esta notación a la molécula BF_3 de la Figura 3.1 se obtiene un valor de $n = 3$ (Ecuación 3.1) y por tanto decimos que la molécula BF_3 contiene un *eje de rotación* C_3; en este caso, el eje es perpendicular al plano que contiene la molécula.

$$\text{Ángulo de rotación} = 120^\circ = \frac{360^\circ}{n} \qquad (3.1)$$

Además, BF_3 también contiene tres ejes de rotación de orden 2 (C_2), cada uno de los cuales coincide con un enlace B–F como se muestra en la Figura 3.2

Si una molécula posee más de un tipo de eje *n*, al eje con mayor valor de *n* se le denomina *eje principal*; es el eje de *simetría molecular de orden más elevado.* Por ejemplo, en BF_3, el eje C_3 es el eje principal.

En algunas moléculas, los ejes de rotación de órdenes más bajos que el eje principal pueden coincidir con el eje principal. Por ejemplo, en la molécula plano-cuadrada XeF_4, el eje principal es un eje C_4 pero éste coincide con un eje C_2 (*véase*).

Cuando una molécula contiene más de un tipo de eje C_n, se distinguen utilizando notación prima, por ejemplo C_2, C_2' y C_2''. Volveremos sobre ello en la discusión de XeF_4 (*véase*).

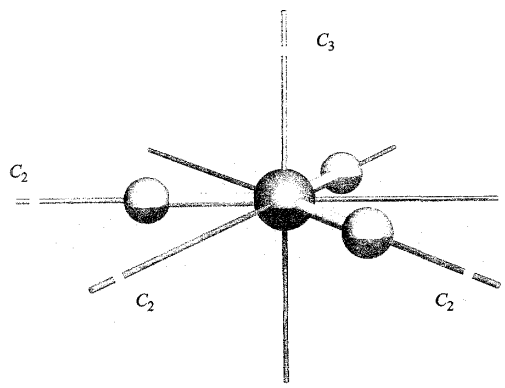


Fig. 3.2 El eje de orden 3 (C_3) y los tres ejes de simetría de orden 2 (C_2) que posee la molécula trigonal plana BF_3.

Ejercicios de autoevaluación

1. Cada una de las siguientes moléculas contiene un anillo de 6 miembros: benceno, borazina (*véase* Figura 12.19), piridina y S_6 (*véase* Cuadro 1.1). Explicar por qué solo el benceno contiene un eje principal de rotación de orden 6.
2. Entre las siguientes especies: CF_4, SF_4, $[BF_4]^-$ y XeF_4, ¿por qué solo XeF_4 contiene un eje principal de rotación de orden 4?
3. Dibujar la estructura de $[XeF_5]^-$. Señalar en el diagrama el eje C_5. La molécula contiene cinco ejes C_2. ¿Dónde están estos ejes?
   [*Respuesta* para la estructura, *véase* el Ejemplo resuelto 1.14]
4. Considerar la estructura de B_5H_9 en la Figura 12.23b. ¿Dónde está el eje C_4 en esta molécula?

Reflexión a través de un plano de simetría (plano especular)

Si la reflexión de todas las partes de una molécula en un plano de simetría produce una configuración indistinguible, dicho plano es un *plano de simetría*; la operación de simetría es la reflexión y el elemento de simetría es el plano de simetría (denotado con σ). Para BF_3, el plano que contiene el esqueleto de la molécula (el plano amarillo mostrado en la Figura 3.2) es un *plano especular.* En este caso, el plano es perpendicular al eje principal y se indica con el símbolo σ_h.

El esqueleto de átomos en una molécula lineal, angular o plana puede dibujarse siempre en un plano, pero este plano puede marcarse como σ_h *solo* si la molécula posee un eje C_n *perpendicular* al plano. Si el plano contiene el eje principal se denomina σ_v. Vamos a considerar la molécula H_2O. Tiene un eje C_2 (Figura 3.3) pero también posee *dos* planos especulares, uno que contiene el esqueleto de H_2O y otro perpendicular a él. Cada uno de los planos contiene el eje principal de rotación y por lo tanto pueden denotarse como σ_v pero para distinguirlos se utilizan las notaciones σ_v y σ_v'. El término σ_v se refiere al plano que bisecta el ángulo de enlace H–O–H y el término σ_v' se refiere al plano en el que se encuentra la molécula.

Un tipo especial de plano σ que contiene el eje de rotación principal pero que bisecta el ángulo entre dos ejes de orden 2

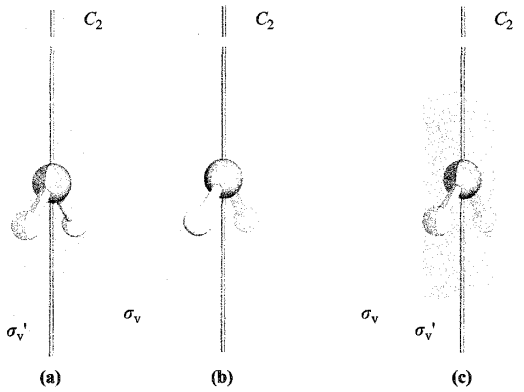


Fig. 3.3 La molécula de H_2O posee un eje C_2 y dos planos especulares. (a) El eje C_2 y el plano de simetría que contiene la molécula de H_2O. (b) El eje C_2 y el plano de simetría perpendicular al plano de la molécula de H_2O. (c) Los planos de simetría de una molécula se muestran con frecuencia juntos en un mismo diagrama; esta representación para H_2O combina los diagramas (a) y (b).

adyacentes, se denota σ_d. Un ejemplo lo proporciona una molécula plano-cuadrada como XeF_4. La Figura 3.4a muestra que XeF_4 contiene un eje C_4 (el eje principal) y perpendicular a él, está el plano σ_h en el que está la molécula. Con el eje C_4 coincide un eje C_2. En el plano de la molécula hay dos tipos de ejes C_2. Un tipo (el eje C_2') coincide con los enlaces F–Xe–F, mientras que el segundo tipo (el eje C_2'') bisecta el ángulo F–Xe–F de 90° (Figura 3.4). Ahora podemos definir dos tipos de planos especulares: uno (σ_v) contiene el eje principal y un eje C_2' (Figura 3.4b) mientras que el segundo tipo (σ_d) contiene el eje principal y un eje C_2'' (Figura 3.4c). Cada plano σ_d bisecta el ángulo entre dos ejes C_2'.

En la notación para los planos de simetría, σ, los subíndices h, v y d significan perpendicular al eje principal, que contiene el eje principal y que bisecta al ángulo entre ejes de orden 2 adyacentes respectivamente.

Ejercicios de autoevaluación

1. N_2O_4 es plana (Figura 14.14). Mostrar que posee tres planos de simetría.

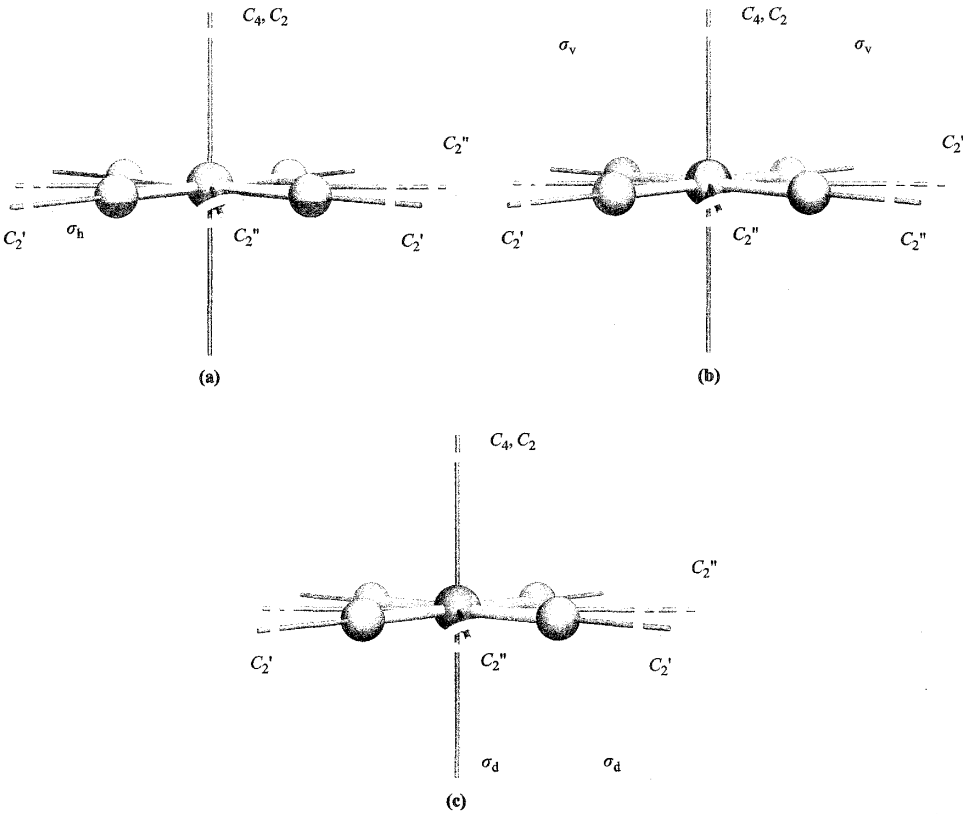
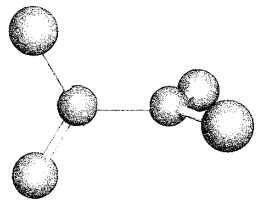


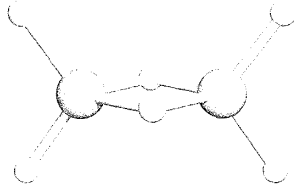
Fig. 3.4 La molécula plano-cuadrada XeF_4. (a) Un eje C_2 coincide con el eje principal C_4; la molécula está en un plano σ_h que contiene dos ejes C_2' y dos ejes C_2''. (b) Cada uno de los dos planos σ_v contiene el eje C_4 y un eje C_2'. (c) Cada uno de los dos planos σ_d contiene el eje C_4 y un eje C_2''.

2. B_2Br_4 tiene la siguiente estructura alternada:



Mostrar que B_2Br_4 tiene un plano de simetría menos que B_2F_4, que es plana.

3. Ga_2H_6 tiene la siguiente estructura en fase gas:

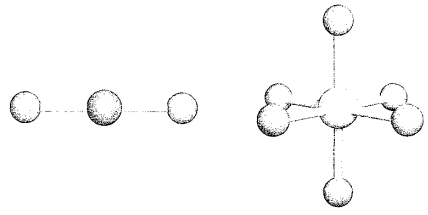


Mostrar que posee tres planos de simetría.

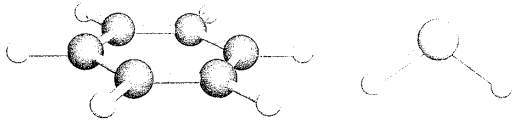
4. Mostrar que los planos de simetría en el benceno son: un σ_h, tres σ_v y tres σ_d.

Inversión a través de un centro de simetría (centro de inversión)

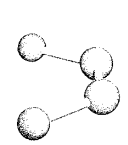
Si la inversión de *todas* las partes de una molécula a través del centro de la molécula produce una configuración indistinguible, dicho centro es un *centro de simetría*, también denominado *centro de inversión* (*véase también* [illegible]); se designa con el símbolo *i*. Las moléculas CO_2 (**3.3**), *trans*-N_2F_2 (*véase* [illegible]), SF_6 (**3.4**) y benceno (**3.5**) poseen todas un centro de simetría, pero H_2S (**3.6**), *cis*-N_2F_2 (**3.7**) y SiH_4 (**3.8**) no.



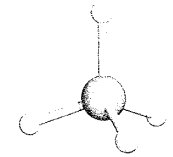
(3.3) (3.4)



(3.5) (3.6)



(3.7)



(3.8)

Ejercicios de autoevaluación

1. Dibujar la estructura de cada una de las siguientes especies y confirmar que cada una de ellas posee un centro de simetría: CS_2, $[PF_6]^-$, XeF_4, I_2, $[ICl_2]^-$.
2. $[PtCl_4]^{2-}$ tiene un centro de simetría, pero $[CoCl_4]^{2-}$ no. Una es plano-cuadrada y la otra tetraédrica, ¿Cuál es cuál?
3. ¿Por qué CO_2 posee un centro de inversión y NO_2 no?
4. CS_2 y HCN son ambas lineales. Explicar por qué CS_2 posee un centro de simetría mientras que HCN no lo tiene.

Rotación alrededor de un eje, seguida de reflexión en un plano perpendicular a ese eje

Si una rotación de $\frac{360^o}{n}$ alrededor de un eje, seguida de reflexión en un plano perpendicular a ese eje da una configuración indistinguible, dicho eje es un eje de rotación-reflexión de orden *n*, también llamado *eje de rotación impropio de orden n*. Se le denota con el símbolo S_n. Las especies tetraédricas del tipo XY_4 (todos los grupos Y deben ser equivalentes) poseen tres ejes S_4; la operación de una rotación-reflexión S_4 en la molécula CH_4 se ilustra en la Figura 3.5.

Ejercicios de autoevaluación

1. Explicar por qué BF_3 posee un eje S_3 pero NF_3 no.
2. C_2H_6 en una conformación alternada posee en eje S_6. Mostrar que este eje se encuentra en el enlace C–C.
3. La Figura 3.5 muestra uno de los ejes S_4 en CH_4. Al pasar de CH_4 a CH_2Cl_2, ¿se retienen los ejes S_4?

Operador identidad

Todos los objetos pueden ser sometidos a la operación identidad *E*. Es la operación de simetría más sencilla (¡aunque puede no ser fácil apreciar por qué se identifica dicho operador!) y realmente identifica la configuración molecular. La operación *E* deja la molécula inalterada.

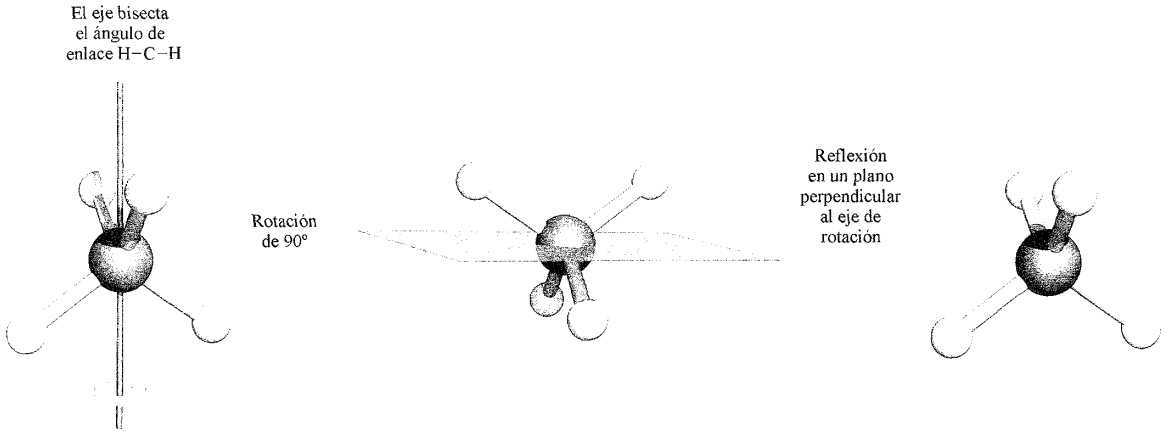


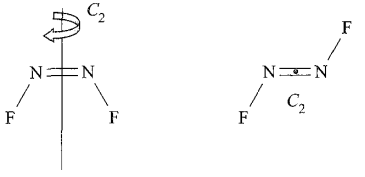
Fig. 3.5 Una rotación impropia (o rotación-reflexión), S_n, supone una rotación de $\frac{360°}{n}$ seguida de una reflexión en un plano perpendicular al eje de rotación. El diagrama ilustra la operación alrededor de uno de los ejes S_4 en CH_4; para la molécula CH_4 son posibles tres operaciones S_4. [Ejercicio: ¿dónde están los tres ejes de rotación para las tres operaciones S_4 en CH_4?]

Ejemplo resuelto 3.1 Propiedades de simetría de *cis*- y *trans*-N_2F_2

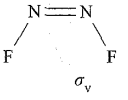
¿En qué se diferencian los ejes de rotación y los planos de simetría de *cis*- y *trans*-N_2F_2?

En primer lugar dibujar las estructuras de *cis*- y *trans*-N_2F_2; ambas son moléculas planas.

1. La operación identidad E se aplica a cada isómero.
2. Cada isómero posee un plano de simetría que contiene el esqueleto molecular. Sin embargo, su notación difiere (*véase* el punto 5, a continuación).
3. El isómero *cis* contiene un eje C_2 que está en el plano de la molécula, pero el *trans* contiene un eje C_2 que bisecta el enlace N–N y es perpendicular al plano de la molécula.



4. El isómero *cis* (pero no el *trans*) contiene un plano especular, σ_v, perpendicular al plano de la molécula y que bisecta el enlace N–N:



5. La consecuencia de los diferentes tipos de ejes C_2 y la presencia del plano σ_v en el isómero *cis*, es que los planos de simetría que contienen los esqueletos moleculares de *cis*- y *trans*-N_2F_2 se denotan σ'_v y σ_h respectivamente.

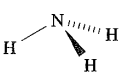
Ejercicios de autoevaluación

1. ¿En qué se diferencian los ejes de rotación y los planos de simetría de *cis* y *trans*-CFH=CFH?
2. ¿Cuántos planos de simetría poseen (a) $F_2C{=}O$, (b) $ClFC{=}O$ y (c) $[HCO_2]^-$? [*Respuesta* (a) 2; (b) 1; (c) 2]

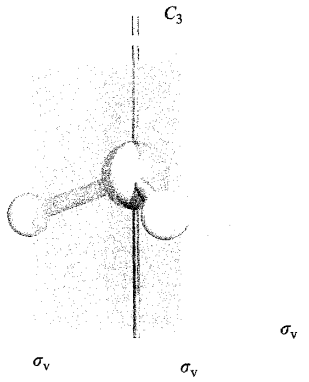
Ejemplo resuelto 3.2 Operaciones de simetría en NH_3

Los elementos de simetría para NH_3 son E, C_3 y $3\sigma_v$. (a) Dibujar la estructura de NH_3. (b) ¿Qué significa la operación E? (c) Dibujar un diagrama que muestre las operaciones de simetría de rotación y reflexión.

(a) La molécula es piramidal-trigonal.



(b) La operación E es la identidad y deja la molécula inalterada.
(c) El eje C_3 atraviesa el átomo de N, perpendicular a un plano que contiene los tres átomos de H. Cada uno de los planos σ_v contiene un enlace N–H y bisecta el ángulo de enlace H–N–H opuesto.



Ejercicios de autoevaluación

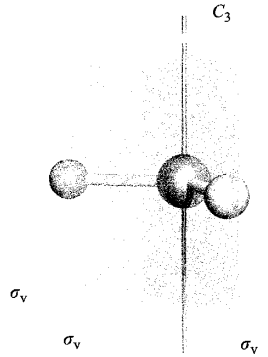
1. ¿Qué elementos de simetría se pierden al pasar de NH_3 a NH_2Cl? [*Respuesta* C_3; dos σ_v]
2. Comparar los elementos de simetría que poseen NH_3, NH_2Cl, $NHCl_2$ y NCl_3.
3. Dibujar un diagrama para mostrar los elementos de simetría de $NClF_2$.
   [*Respuesta* muestra un σ_v; el único operador más es E]

Ejemplo resuelto 3.3 BCl_3 trigonal plana *versus* PCl_3 piramidal-trigonal

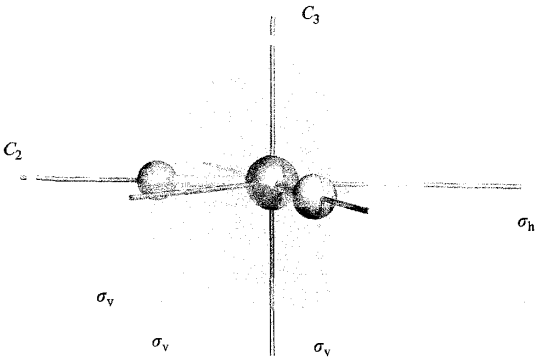
¿Qué elementos de simetría (a) tienen en común y (b) no tienen en común BCl_3 y PCl_3?

PCl_3 es piramidal-trigonal (utilizar la teoría RPECV) y por tanto posee los mismos elementos de simetría que NH_3 en el Ejemplo resuelto 3.2. Dichos elementos son E, C_3 y $3\sigma_v$.

BCl_3 es trigonal plana (utilizar la teoría RPECV) y posee todos los elementos de simetría siguientes:



Además, BCl_3 contiene un plano σ_h y tres ejes C_2 (*véase*).



Una rotación de 120° alrededor del eje C_3 seguida de reflexión en el plano perpendicular a este eje (plano σ_h), genera una configuración molecular indistinguible de la primera: esto es una rotación impropia S_3.

Conclusión:
Los elementos de simetría que BCl_3 y PCl_3 tienen en común son E, C_3 y $3\sigma_v$.

Los elementos de simetría que posee BCl_3 pero no PCl_3 son σ_h, $3C_2$ y S_3.

Ejercicios de autoevaluación

1. Mostrar que BF_3 y $F_2C{=}O$ tienen los siguientes elementos de simetría en común: E, dos planos especulares, un C_2.
2. ¿En qué difieren los elementos de simetría de ClF_3 y BF_3?
   [*Respuesta* BF_3 como para BCl_3 visto anteriormente; ClF_3, E, σ'_v, σ_v, C_2]

3.3 Operaciones sucesivas

Como hemos visto en la Sección 3.2, se utiliza un símbolo determinado para indicar una operación de simetría específica. Decir que NH_3 posee un eje C_3 significa que podemos girar la molécula 120° y terminar con una configuración molecular que es indistinguible de la primera. Sin embargo, se necesitan tres de tales operaciones para dar una configuración de la molécula NH_3 que coincida *exactamente* con la primera. Las tres rotaciones de 120° por separado se identifican utilizando la notación de la Figura 3.6. No podemos distinguir *realmente* los tres átomos H, pero para mayor claridad se marcan como H(1), H(2), H(3) en la figura. Ya que la tercera rotación, C_3^3, vuelve la molécula NH_3 a su configuración inicial, podemos escribir la Ecuación 3.2 o, en general, la Ecuación 3.3.

$$C_3^3 = E \tag{3.2}$$

$$C_n^n = E \tag{3.3}$$

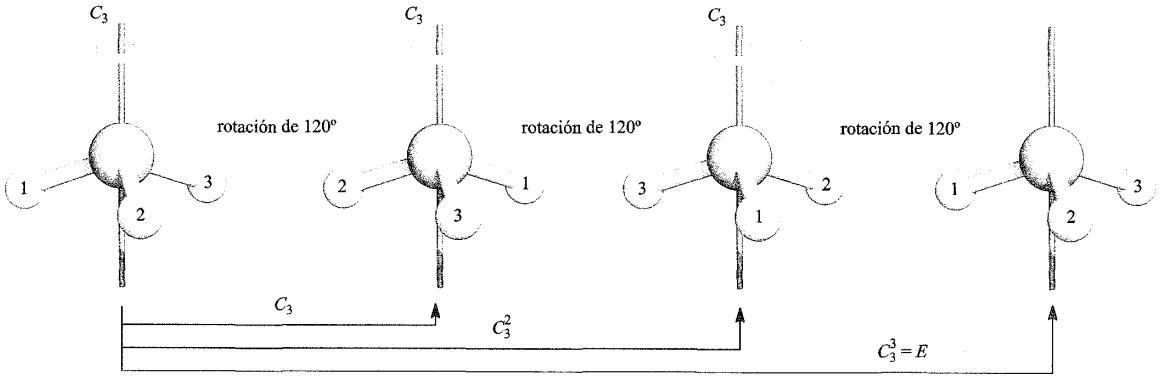


Fig. 3.6 Las rotaciones sucesivas en NH_3 se distinguen utilizando la notación C_3, C_3^2 y C_3^3. El efecto de la última operación es el mismo que el de la identidad actuando sobre NH_3 en la configuración inicial.

Se puede utilizar un argumento análogo para mostrar el efecto combinado de sucesivas operaciones. Por ejemplo, en BCl_3 plana, el eje impropio de rotación S_3 corresponde a una rotación alrededor del eje C_3 seguida de reflexión en el plano σ_h. Esto se puede escribir en la forma de la Ecuación 3.4 (nótese que se lee de derecha a izquierda).

$$S_3 = \sigma_h \times C_3 \qquad (3.4)$$

Ejercicios de autoevaluación

1. $[PtCl_4]^{2-}$ es plano-cuadrada; ¿a qué operación rotacional equivale C_4^2?
2. Dibujar un diagrama para ilustrar el significado de C_6^4 en relación con las operaciones rotacionales en el benceno.

3.4 Grupos puntuales

El número y la naturaleza de los elementos de simetría de una molécula determinada se denotan adecuadamente mediante su *grupo puntual*, dando lugar a indicadores como C_2, C_{3v}, D_{3h}, D_{2d}, T_d, O_h o I_h. Estos grupos puntuales pertenecen a las categorías de grupos C, grupos D, y grupos especiales, estos últimos contienen grupos que poseen una simetría especial, es decir, tetraédrica, octaédrica e icosaédrica.

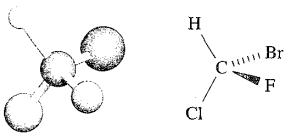
Describir la simetría de una molécula en términos de un elemento de simetría (por ejemplo, un eje de rotación) proporciona información solo acerca de esa propiedad. Las moléculas BF_3 y NH_3 poseen un eje de simetría de orden 3, pero su estructura y simetría global es diferente; BF_3 es trigonal plana y NH_3 es piramidal-trigonal. Por otra parte, si describimos la simetría de estas moléculas en términos de sus respectivos grupos puntuales (D_{3h} y C_{3v}), estamos proporcionando información sobre *todos* sus elementos de simetría.

Antes de tratar de algunos grupos puntuales representativos, debemos recalcar que no es necesario memorizar los elementos de simetría de un grupo puntual determinado. Esto se recoge en las *tablas de caracteres* (*véanse* y) que son ampliamente conocidas.

La Tabla 3.1 resume los grupos puntuales más importantes y da sus elementos de simetría característicos; por supuesto, E es común a todos los grupos. A continuación se dan algunos rasgos especiales importantes.

Grupo puntual C_1

Las moléculas que parecen no tener ningún tipo de simetría, por ejemplo **3.9**, deben poseer el elemento de simetría E y, en efecto, poseen al menos un eje de rotación C_1. Por tanto pertenecen al grupo puntual C_1, aunque como $C_1 = E$, dicha operación de simetría rotacional se ignora cuando se enumeran los elementos de simetría de este grupo puntual.



(3.9)

Grupo puntual $C_{\infty v}$

$C_{\infty v}$ significa la presencia de un eje de rotación de orden ∞, es decir, el que posee una molécula lineal (Figura 3.7); para que la especie molecular pertenezca al grupo puntual $C_{\infty v}$, debe poseer también un número infinito de planos σ_v pero ningún plano σ_h o centro de inversión. Estos criterios los cumplen especies diatómicas asimétricas como HF, CO y $[CN]^-$ (Figura 3.7a) y poliatómicas lineales (en este libro, poliatómica se utiliza para designar una especie que contiene tres o más átomos) que no poseen centro de simetría, por ejemplo OCS y HCN.

Grupo puntual $D_{\infty h}$

Las especies diatómicas simétricas (por ejemplo H_2, $[O_2]^{2-}$) y las poliatómicas lineales que contienen un centro de simetría

Tabla 3.1 Elementos de simetría característicos de algunos tipos importantes de grupos puntuales. Los elementos de simetría característicos de T_d, O_h e I_h se omiten porque dichos grupos puntuales se identifican fácilmente (*véase*). En esta tabla no se hace distinción entre los planos de simetría σ_v y σ_d. Para tener una lista *completa* de elementos de simetría, deben consultarse las tablas de caracteres.

Grupo puntual	Elementos de simetría característicos	Comentarios
C_s	E, un plano σ	
C_i	E, centro de inversión	
C_n	E, un eje (principal) de orden n	
C_{nv}	E, un eje (principal) de orden n, n planos σ_v	
C_{nh}	E, un eje (principal) de orden n, un plano σ_h, un eje de orden S_n que coincide con el eje C_n	El eje S_n se deduce necesariamente del eje C_n y el plano σ_h. Para $n = 2$, 4 o 6, también hay un centro de inversión.
D_{nh}	E, un eje (principal) de orden n, n ejes C_2, un plano σ_h, n planos σ_v, un eje de orden S_n	El eje S_n se deduce necesariamente del eje C_n y el plano σ_h. Para $n = 2$, 4 o 6, también hay un centro de inversión.
D_{nd}	E, un eje (principal) de orden n, n ejes C_2, n planos σ_v, un eje de orden S_{2n}	Para $n = 3$ o 5, también hay un centro de inversión.
T_d		Tetraédrica
O_h		Octaédrica
I_h		Icosaédrica

(por ejemplo $[N_3]^-$, CO_2, HC≡CH) poseen un plano σ_h además de un eje C_∞ y un número infinito de planos σ_v (Figura 3.7). Estas especies pertenecen al grupo puntual $D_{\infty h}$.

Grupos puntuales T_d, O_h o I_h

Las especies moleculares que pertenecen a los grupos puntuales T_d, O_h o I_h (Figura 3.8) poseen muchos elementos de simetría, aunque rara vez es necesario identificarlos todos antes de poder asignarles el grupo puntual adecuado. Entre las especies con simetría tetraédrica están SiF_4, $[ClO_4]^-$, $[CoCl_4]^{2-}$, $[NH_4]^+$, P_4 (Figura 3.9a) y B_4Cl_4 (Figura 3.9b). Las de simetría octaédrica incluyen SF_6, $[PF_6]^-$, $W(CO)_6$ (Figura 3.9c) y $[Fe(CN)_6]^{3-}$. No hay centro de simetría en un tetraedro pero lo hay en un octaedro y esta distinción tiene consecuencias en relación con los espectros electrónicos observados en los complejos metálicos tetraédricos y octaédricos (*véase*). Los miembros del grupo puntual icosaédrico son raros, por ejemplo $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (Figura 3.9d).

Determinación del grupo puntual de una molécula o de un ion molecular

La aplicación de un método *sistemático* para asignar grupos puntuales es esencial, de otra forma se corre el riesgo de dejarse elementos de simetría y, como consecuencia, realizar una asignación incorrecta. La Figura 3.10 muestra un procedimiento que se puede adoptar; en el esquema se han omitido algunos de los grupos puntuales menos comunes (por ejemplo S_n, T, O). Obsérvese que *no* es necesario buscar todos los elementos de simetría (por ejemplo ejes impropios) para determinar el grupo puntual.

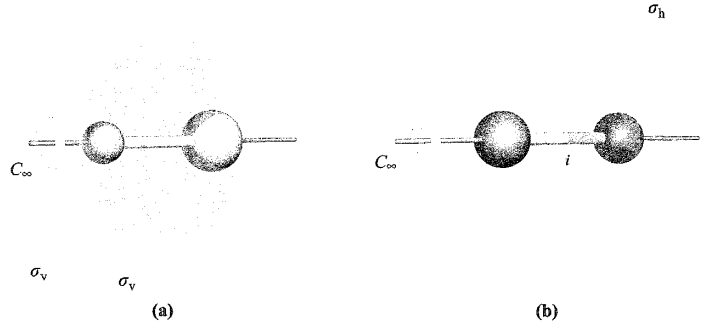
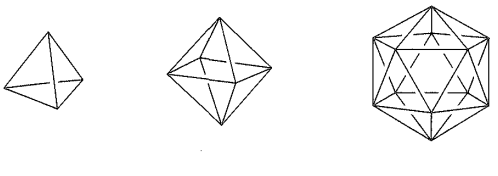


Fig. 3.7 Las especies moleculares lineales pueden clasificarse según posean un centro de simetría (centro de inversión) o no. Todas las especies lineales poseen un eje de rotación C_∞ y un número infinito de planos σ_v; en (a) se muestran dos de esos planos y en (b) se omiten para mayor claridad. El diagrama (a) muestra una especie diatómica asimétrica que pertenece al grupo puntual $C_{\infty v}$ y (b) muestra una especie diatómica simétrica que pertenece al grupo puntual $D_{\infty h}$.



Tetraedro Octaedro Icosaedro

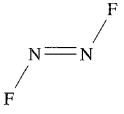
Fig. 3.8 El tetraedro (simetría T_d), octaedro (simetría O_h) e icosaedro (simetría I_h) poseen cuatro, seis y doce vértices respectivamente y cuatro, ocho y veinte caras de triángulo equilátero, respectivamente.

Ilustraremos la aplicación de la Figura 3.10 con cuatro ejemplos resueltos y un ejemplo adicional en la Sección 3.8. Antes de asignar un grupo puntual a una molécula debe determinarse su estructura, por ejemplo mediante espectroscopía de microondas o métodos de difracción de rayos X, electrones o neutrones.

Ejemplo resuelto 3.4 Asignación de grupos puntuales: 1

Determinar el grupo puntual de *trans*-N_2F_2.

En primer lugar, dibujar la estructura



Aplicar la estrategia mostrada en la Figura 3.10:

INICIO ⟹

¿Es lineal la molécula?	No
¿Tiene *trans*-N_2F_2 simetría T_d, O_h o I_h?	No
¿Hay un eje C_n?	Sí; un eje C_2 perpendicular al plano del papel y que pasa por el punto medio del enlace N–N
¿Hay dos ejes C_2 perpendiculares al eje principal?	No
¿Hay un plano σ_h (perpendicular al eje principal)?	Sí

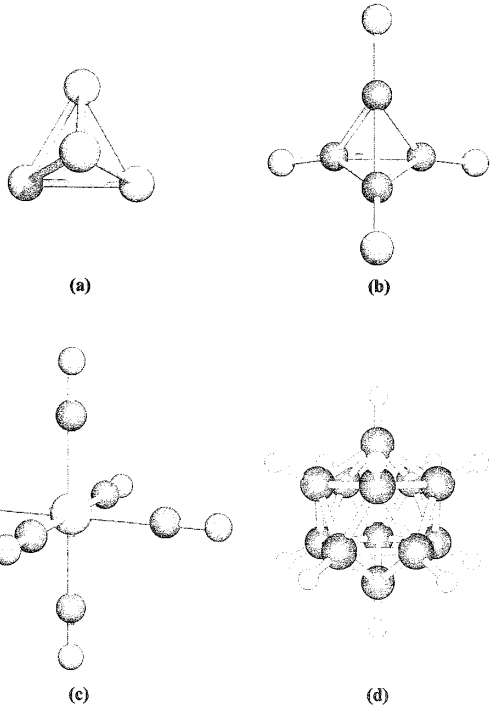
⟹ FINAL

El grupo puntual es C_{2h}.

Ejercicios de autoevaluación

1. Demostrar que el grupo puntual de *cis*-N_2F_2 es C_{2v}.

2. Demostrar que el grupo puntual de *E*-CHCl=CHCl es C_{2h}.



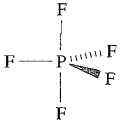
(a) (b) (c) (d)

Fig. 3.9 Estructuras moleculares de (a) P_4, (b) B_4Cl_4 (los átomos de B se muestran en azul), (c) $[W(CO)_6]$ (los átomos de W se muestran en amarillo y los de C en gris) y (d) $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (los átomos de B se muestran en azul).

Ejemplo resuelto 3.5 Asignación de grupos puntuales: 2

Determinar el grupo puntual de PF_5.

En primer lugar, dibujar la estructura



En la disposición bipiramidal-trigonal, los tres átomos F ecuatoriales son equivalentes y los dos átomos F axiales son equivalentes.

Aplicar la estrategia mostrada en la Figura 3.10:

INICIO ⟹

¿Es lineal la molécula?	No
¿Tiene PF_5 simetría T_d, O_h o I_h?	No
¿Hay un eje C_n?	Sí; un eje C_3 que contiene el átomo P y dos átomos F axiales
¿Hay tres ejes C_2 perpendiculares al eje principal?	Sí, cada uno de ellos está en un enlace $P–F_{ec}$

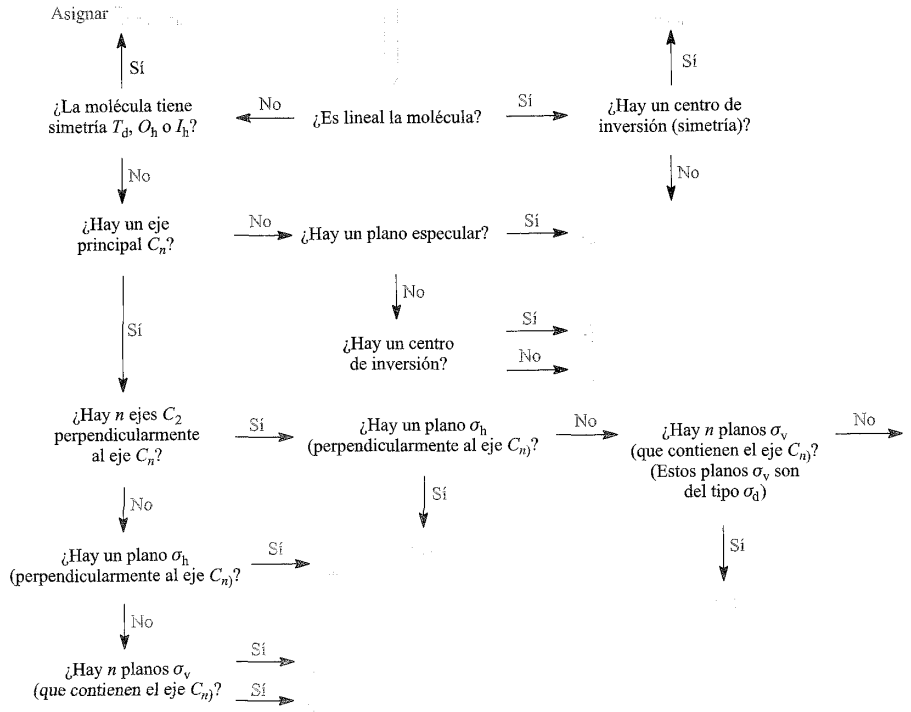


Fig. 3.10 Esquema para asignar grupos puntuales a moléculas e iones moleculares. Excepto los casos en los que $n = 1$ o 8, los valores más normales de n son 2, 3, 4, 5 o 6.

¿Hay un plano σ_h (perpendicular al eje principal)?	Sí, contiene el átomo P y los tres átomos F_{ec}

⟹ FINAL

El grupo puntual es D_{3h}.

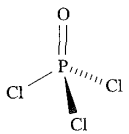
Ejercicios de autoevaluación

1. Demostrar que BF_3 pertenece al grupo puntual D_{3h}.
2. Demostrar que OF_2 pertenece al grupo puntual C_{2v}.

Ejemplo resuelto 3.6 Asignación de grupos puntuales: 3

¿A qué grupo puntual pertenece $POCl_3$?

La estructura de $POCl_3$ es:



Aplicar la estrategia mostrada en la Figura 3.10:

INICIO ⟹

¿Es lineal la molécula?	No
¿Tiene $POCl_3$ simetría T_d, O_h o I_h?	No (hay que recordar que aunque esta molécula se considera aproximadamente de forma tetraédrica, *no* posee simetría tetraédrica)
¿Hay un eje C_n?	Sí; un eje C_3 a lo largo del enlace O–P
¿Hay 3 ejes C_2 perpendiculares al eje principal?	*No*
¿Hay un plano σ_h (perpendicular al eje principal)?	No
¿Hay n planos σ_v (que contienen el eje principal)?	Sí; cada uno contiene un átomo Cl y los átomos O y P

⟹ FINAL

El grupo puntual es C_{3v}.

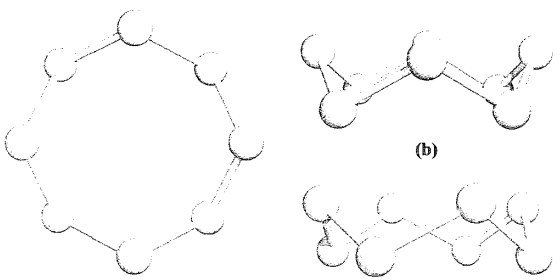
Ejercicios de autoevaluación

1. Demostrar que $CHCl_3$ posee simetría C_{3v}, pero CCl_4 pertenece al grupo puntual T_d.

2. Asignar grupos puntuales a (a) $[NH_4]^+$ y (b) NH_3.
[*Respuesta* (a) T_d; (b) C_{3v}]

Ejemplo resuelto 3.7 Asignación de grupos puntuales: 4

Se muestran a continuación tres proyecciones de la estructura cíclica de S_8; todas las distancias de enlace S–S son equivalentes, como lo son todos los ángulos de enlace S–S–S. ¿A qué grupo puntual pertenece S_8?



Seguir el esquema de la Figura 3.10:

INICIO ⟹

¿Es lineal la molécula?	No
¿Tiene S_8 simetría T_d, O_h o I_h?	No
¿Hay un eje C_n?	Sí; un eje C_4 que pasa por el centro del anillo; perpendicular al plano del papel en el diagrama (a)
¿Hay 4 ejes C_2 perpendiculares al eje principal?	Sí; se localizan más fácilmente en el diagrama (c)
¿Hay un plano σ_h (perpendicular al eje principal)?	No
¿Hay n planos σ_d (que contienen el eje principal)?	Sí; se localizan más fácilmente en los diagramas (a) y (c)

⟹ FINAL

El grupo puntual es D_{4d}.

Ejercicios de autoevaluación

1. Copiar el diagrama (a) anterior. Mostrar en la figura dónde están el eje C_4 y los cuatro ejes C_2.

2. S_6 tiene la conformación de silla mostrada en el Cuadro 1.1. Confirmar que esta molécula tiene un centro de inversión.

3.5 Tablas de caracteres: una introducción

Aunque la Figura 3.10 proporciona una asignación de grupos puntuales utilizando ciertos elementos de simetría diagnósticos, puede resultar necesario establecer si una molécula en un determinado grupo puntual exhibe algún elemento de simetría adicional.

Cada grupo puntual tiene asociada una *tabla de caracteres*; en la Tabla 3.2 se muestra la del grupo puntual C_{2v}. El grupo puntual se indica en el ángulo superior izquierdo y los elementos de simetría que poseen los miembros del grupo puntual se dan en la fila superior de la tabla de caracteres. La molécula de H_2O tiene simetría C_{2v} y al considerar los elementos de simetría de H_2O en la Figura 3.3, señalamos los dos planos perpendiculares. En la tabla de caracteres, haciendo coincidir el eje z con el eje principal, los planos σ_v y σ'_v quedan definidos por los planos xz e yz, respectivamente. Colocar el esqueleto molecular en una orientación adecuada con respecto al conjunto de ejes cartesianos tiene muchas ventajas, una de ellas es que los orbitales atómicos del átomo central están en la dirección conveniente. Volveremos sobre ello en el Capítulo 4.

La Tabla 3.3 muestra la tabla de caracteres del grupo puntual C_{3v}. La molécula NH_3 posee simetría C_{3v}, en el ejemplo resuelto 3.2 se mostraron el eje principal de rotación y los planos de simetría en NH_3. En la tabla de caracteres, la presencia de tres planos σ_v en NH_3 se indica con la notación «$3\sigma_v$» en la fila superior de la tabla. La notación «$2C_3$» resume las dos operaciones C_3^1 y C_3^2. La operación C_3^3 es equivalente al operador identidad, E, y por eso no se especifica de nuevo.

La Figura 3.4 mostraba los ejes de rotación propios y los planos de simetría en la molécula plano-cuadrada XeF_4. Dicha molécula tiene simetría D_{4h}. La tabla de caracteres para D_{4h} se da en el ; la fila superior de la tabla de caracteres que resume las operaciones de simetría para este grupo puntual es la siguiente:

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$

Tabla 3.2 La tabla de caracteres para el grupo puntual C_{2v}. Para más tablas de caracteres, *véase* .

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	x, xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	y, yz

Tabla 3.3 La tabla de caracteres para el grupo puntual C_{3v}. Para más tablas de caracteres, *véase* [illegible].

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

En la Figura 3.4 se mostró que un eje C_2 coincide con el eje C_4 en XeF_4. La operación C_2 equivale a C_4^2. La tabla de caracteres resume esta información indicando «$2C_4\ C_2$», que se refiere a C_4^1 y C_4^3, y a $C_4^2 = C_2$. De la operación C_4^4 se ocupa el operador identidad E. Los dos conjuntos de ejes C_2 que se mostraron en la Figura 3.4 y se marcaron como C_2' y C_2'' quedan patentes en la tabla de caracteres, lo mismo para los planos de simetría: el σ_h, los dos σ_v y los dos σ_d. Las operaciones de simetría que no se mostraron en la Figura 3.4 pero que se incluyen en la tabla de caracteres, son el centro de simetría, i, (que está localizado en el átomo de Xe de XeF_4) y los ejes S_4. Cada operación S_4 puede representarse como $(\sigma_h \times C_4)$.

La columna izquierda de una tabla de caracteres da una lista de *especies de simetría*. Estas se utilizan junto con los números, o *caracteres*, de la parte principal de la tabla para indicar las propiedades de simetría, por ejemplo, de orbitales moleculares o de modos de vibración molecular. Como veremos en el Capítulo 4, aunque las especies de simetría en las tablas de caracteres están en mayúsculas (por ejemplo, A_1, E, T_{2g}), las correspondientes especies de simetría para orbitales están en minúscula (por ejemplo, a_1, e, t_{2g}). En el Capítulo 4, se utilizan las tablas de caracteres para indicar la simetría de los orbitales y para comprender qué simetrías de orbitales están permitidas para una molécula que posee una simetría determinada.

El Apéndice 3 proporciona tablas de caracteres para los grupos puntuales más comunes y cada tabla tiene el mismo formato que el de las Tablas 3.2 y 3.3.

3.6 ¿Por qué es necesario reconocer elementos de simetría?

Hasta ahora en este capítulo hemos descrito los posibles elementos de simetría que puede poseer una molécula y, basándonos en estas propiedades de simetría, hemos mostrado cómo puede asignarse una especie molecular a un grupo puntual determinado. Ahora trataremos de algunas de las razones por las que el reconocimiento de elementos de simetría en una molécula es importante para el químico inorgánico.

La mayor parte de las aplicaciones de la simetría se pueden clasificar en una de las siguientes categorías:

- construir orbitales moleculares e híbridos (*véase* [illegible]);
- interpretar propiedades espectroscópicas (por ejemplo, vibracionales y electrónicas);
- determinar si una especie molecular es quiral.

Las dos secciones siguientes tratan brevemente de las consecuencias de la simetría en las bandas que se observan en los espectros de infrarrojo y de la relación entre simetría molecular y quiralidad. En el [illegible] se van a considerar los espectros electrónicos de complejos de metales del bloque *d* octaédricos y tetraédricos y se estudiarán los efectos que tiene la simetría molecular en las propiedades de los espectros electrónicos.

3.7 Espectroscopia infrarroja

La discusión que sigue es necesariamente selectiva y se sitúa a un nivel simplificado. Aunque en esta sección se obtiene el número de modos de vibración para algunas moléculas sencillas, para especies más complicadas es necesario utilizar tablas de caracteres. La bibliografía al final del capítulo proporciona las fuentes para un estudio detallado sobre la relación entre la teoría de grupos y los modos normales de vibración.

La espectroscopía infrarroja (IR) y la Raman (*véase* [illegible]) son ramas de la *espectroscopía vibracional*; la primera de estas técnicas es la más ampliamente utilizada en los laboratorios de prácticas para los estudiantes.

¿Cuántos modos de vibración hay para una determinada especie molecular?

La espectroscopía vibracional trata de la observación de los *grados de libertad vibracionales*, cuyo número se puede determinar de la manera siguiente. El movimiento de una molécula que contiene n átomos puede describirse adecuadamente en términos de los tres ejes de coordenadas cartesianas; la molécula tiene $3n$ *grados de libertad* que en su conjunto describen el movimiento *de traslación*, *vibracional* y *rotacional* de la molécula.

El movimiento de traslación de una molécula (es decir, el movimiento en el espacio) puede describirse en función de tres grados de libertad relacionados con los tres ejes cartesianos. Si hay $3n$ grados de libertad en total y tres grados de libertad para el movimiento de traslación, de ahí se deduce que debe haber $(3n - 3)$ grados de libertad para el movimiento rotacional y vibracional. Para una *molécula no lineal* hay tres grados de libertad rotacionales, pero para una *molécula lineal* hay dos grados de libertad rotacionales. Esta diferencia se debe al hecho de que no hay rotación alrededor del eje molecular en una molécula lineal. Una vez considerados el movimiento de traslación y el rotacional, puede determinarse el número de grados de libertad vibracionales (Ecuaciones 3.5 y 3.6).

Número de grados de libertad vibracionales para una molécula *no lineal* $= 3n - 6$ (3.5)

Número de grados de libertad vibracionales para una molécula *lineal* $= 3n - 5$ (3.6)

Por ejemplo, a partir de la Ecuación 3.6, la molécula lineal CO_2 tiene cuatro *modos normales de vibración*, que se muestran en la Figura 3.11. Dos de esos modos están *degenerados*; es decir,

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 3.1 Espectroscopía Raman

Las espectroscopías infrarroja y Raman tratan ambas del estudio de las vibraciones moleculares y mientras que la espectroscopía IR se utiliza rutinariamente en el laboratorio de prácticas, la espectroscopía Raman es una técnica más especializada. Cuando incide en una molécula radiación de una determinada frecuencia, ν (normalmente de una fuente láser), parte de la radiación es dispersada. La radiación dispersada es de dos tipos:

- La dispersión Rayleigh supone radiación de frecuencia ν_0, igual a la de la radiación que incide y
- La dispersión Raman supone radiación de frecuencias $\nu_0 \pm \nu$ donde ν es la frecuencia fundamental de un modo vibracional de la molécula.

Las reglas de selección para las vibraciones activas en Raman e IR son diferentes. *Un modo vibracional es activo en Raman si la polarizabilidad de la molécula cambia durante la vibración.* Los cambios en la polarizabilidad (para espectros Raman) no son tan fáciles de visualizar como los cambios de los momentos dipolares eléctricos (para espectros IR) y en la mayor parte de los casos es necesario utilizar la teoría de grupos para determinar si un modo va a ser o no activo en Raman.

A menudo resulta muy útil la combinación de datos espectroscópicos de IR y Raman. Las moléculas con un centro de simetría están sujetas a la *regla de exclusión mutua* o de determinación de actividades que establece que en una molécula de ese tipo, el modo vibracional que es activo en IR, es inactivo en Raman y viceversa. Así, para una molécula con un centro de inversión, una absorción «no observada» en el espectro IR *puede* ser observada en el espectro Raman. Sin embargo, la presencia de otros elementos de simetría diferentes al centro de inversión ocasiona algunas excepciones a la regla de exclusión mutua y debe aplicarse con precaución. Ilustramos esta regla en relación al CO_2 (Figura 3.11). Los dos modos vibracionales que son antisimétricos *con respecto al centro de inversión* (es decir, el átomo de carbono) son activos en IR e inactivos en Raman, mientras que la tensión simétrica es inactiva en IR pero activa en Raman. De esta manera, el valor de 1333 cm^{-1} para esta última vibración puede confirmarse por el espectro Raman.

Para una explicación más detallada del efecto Raman, véase:

E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin and S. Cradock (1991) *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, 2nd edn, Blackwell Scientific Publications, Oxford, Capítulo 5.

K. Nakamoto (1997) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th edn, Wiley, New York.

poseen la misma energía y podrían representarse en un único diagrama, bien entendido que una vibración tiene lugar en el plano del papel y la otra, de idéntica energía, en un plano perpendicular al primero.

[illegible]

- Utilizando la teoría RPBCV como ayuda, dibujar las estructuras de CF_4, ZeF_4 y SF_4. Asignar un grupo puntual a cada molécula. Demostrar que el número de grados de libertad vibracionales es independiente de la simetría molecular.

  [*Respuesta* T_d; D_{4h}; C_{2v}]

- ¿Por qué CO_2 y CO_2 tienen un número diferente de grados de libertad vibracionales?
- ¿Cuántos grados de libertad vibracionales poseen cada una de las moléculas siguientes: $SiCl_4$, BrF_3, $POCl_3$?

  [*Respuesta* 9; 6; 9]

Regla de selección para un modo de vibración activo en infrarrojo

Una de las consecuencias importantes de conocer la simetría molecular se ve en la espectroscopía infrarroja. Un espectro IR registra la frecuencia de una vibración molecular, pero no todos los modos de vibración de una molécula determinada dan lugar a bandas de absorción observables en el espectro IR. Esto es así porque debe cumplirse la siguiente *regla de selección*: *para que un modo vibracional sea activo en IR, debe originar un cambio en el momento dipolar de la molécula* (*véase* [illegible]).

Para que un modo de vibración sea activo en infrarrojo (IR), debe originar un cambio en el momento dipolar eléctrico de la molécula.

En la discusión siguiente sobre espectroscopía IR, se trata solo de las absorciones *fundamentales*, que son las más importantes en un espectro IR.

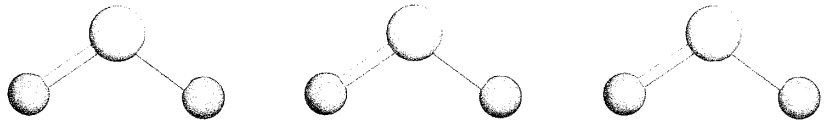
(a) Tensión simétrica inactiva en IR

(b) Tensión asimétrica activa en IR (2349 cm^{-1})

(c) Flexión (deformación) activa en IR (667 cm^{-1})

(d) Flexión (deformación) activa en IR (667 cm^{-1})

[illegible] Los modos vibracionales de CO_2 ($D_{\infty h}$); en cada modo de vibración, el átomo de carbono permanece estacionario. Las vibraciones (a) y (b) son modos de tensión. El modo de flexión (c) tiene lugar en el plano del papel, mientras que la flexión (d) tiene lugar en un plano perpendicular al del papel; el signo + designa movimiento hacia el lector. Los dos modos de flexión requieren la misma cantidad de energía y están por tanto *degenerados*.



Tensión simétrica activa en IR (1151 cm^{-1})

Tensión asimétrica activa en IR (1362 cm^{-1})

Tijera (flexión simétrica) activa en IR (518 cm^{-1})

Fig. 3.12 Los modos vibracionales de SO_2 (C_{2v}).

La transición desde el estado vibracional fundamental al primer estado excitado es la transición *fundamental*.

Moléculas triatómicas lineales ($D_{\infty h}$ o $C_{\infty v}$) y angulares (C_{2v})

Podemos ilustrar fácilmente el efecto que tiene la simetría molecular en los momentos dipolares moleculares, y por tanto en los modos de vibración activos en infrarrojo, considerando la molécula lineal CO_2. Las dos longitudes de enlace C–O son iguales (116 pm) y la molécula se identifica rápidamente como «simétrica»; en sentido estricto, CO_2 posee simetría $D_{\infty h}$. Como consecuencia de su simetría, CO_2 no es polar. Aunque tanto la tensión como la flexión asimétricas (Figura 3.11) dan lugar a un cambio en el momento dipolar (generado transitoriamente mientras ocurre la vibración), la tensión simétrica, no. De esta manera, solo se observan dos absorciones fundamentales en el espectro de CO_2.

Ahora vamos a considerar SO_2, que es una molécula angular (C_{2v}). La Figura 3.12 muestra los tres modos normales de vibración; *todos* dan lugar a un cambio en el momento dipolar y por tanto son activos en IR. La comparación de estos resultados para CO_2 y SO_2 ilustra que la espectroscopía vibracional puede utilizarse para determinar si una especie X_3 o XY_2 es lineal o angular.

Las moléculas lineales del tipo general XYZ (por ejemplo OCS o HCN) poseen simetría $C_{\infty v}$ y es de esperar que sus espectros IR muestren tres absorciones; los modos de tensión simétrica, tensión asimétrica y flexión son todos activos en IR. En una molécula lineal, siempre que las masas atómicas de X y Z sean bastante diferentes, las absorciones observadas en el espectro IR pueden ser asignadas a tensión de X–Y, tensión de Y–Z y flexión de XYZ. La razón por la cual los modos de tensión pueden ser asignados a vibraciones de enlaces individuales más que a una vibración que implique toda la molécula, es que cada una de las tensiones simétrica y asimétrica está dominada por la tensión de uno de los dos enlaces. Por ejemplo, las absorciones a 3311, 2097 y 712 cm^{-1} en el espectro IR de HCN se asignan a tensión de H–C, tensión de C≡N y flexión de HCN, respectivamente.

Un modo de tensión se designa con el símbolo ν, mientras que una deformación (flexión) se denota con δ.
Por ejemplo, ν_{CO} significa tensión de un enlace C–O.

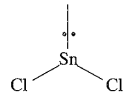
Ejemplo resuelto 3.8 Espectros de infrarrojo de moléculas triatómicas

El espectro IR de $SnCl_2$ muestra absorciones a 352, 334 y 120 cm^{-1}. ¿Qué forma sugieren estos datos para la molécula? ¿Es consistente este resultado con la teoría RPECV?

Para $SnCl_2$ lineal ($D_{\infty h}$), la tensión asimétrica y la flexión son activas en IR, pero la tensión simétrica es inactiva en IR (no hay cambio en el momento dipolar molecular).

Para $SnCl_2$ angular, C_{2v}, los modos de tensión simétrica, tensión asimétrica y tijera son todos activos en IR.

Los datos sugieren por tanto que $SnCl_2$ es angular y esto es consistente con el modelo RPECV ya que hay un par solitario además de los dos pares de electrones de enlace:

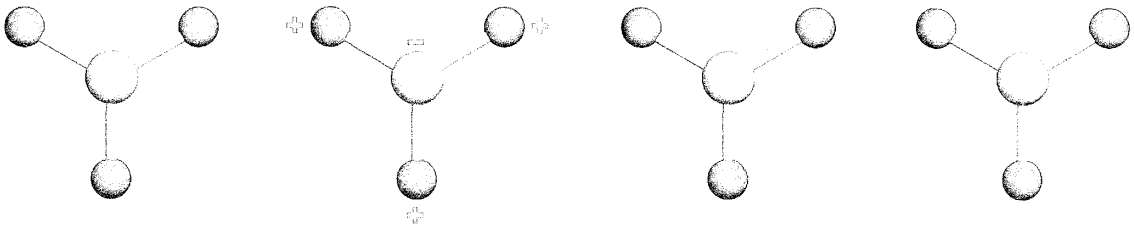


Ejercicios de autoevaluación

1. Los modos de vibración de XeF_2 están a 555, 515 y 213 cm^{-1} pero solo dos son activos en IR. Explicar por qué esto es consistente con el hecho de que XeF_2 tenga una estructura lineal.
2. ¿Cuántos modos vibracionales activos en IR posee CS_2 y por qué? Pista: CS_2 y CO_2 son isoestructurales.
3. El espectro IR de SF_2 presenta absorciones a 838, 813 y 357 cm^{-1}. Explicar por qué estos datos están de acuerdo con el hecho de que SF_2 pertenezca al grupo puntual C_{2v} y no al $D_{\infty h}$.
4. ¿A qué grupo puntual pertenece F_2O? Explicar por qué los modos vibracionales a 928, 831 y 461 cm^{-1} son todos activos en IR. [*Respuesta* C_{2v}]

Moléculas XY_3 con simetría D_{3h} o C_{3v}

Una molécula del tipo XY_3 con simetría D_{3h} experimenta los modos normales de vibración mostrados en la Figura 3.13. La tensión simétrica no va acompañada por un cambio en el momento dipolar de la molécula y *no* es activo en IR. Los tres modos que quedan son activos en IR y así moléculas como SO_3, BF_3 y BCl_3, presentan tres absorciones en su espectro IR. Los espectros IR de aniones como $[NO_3]^-$ y $[CO_3]^{2-}$ también



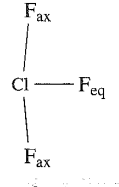
Tensión simétrica inactiva en IR | Deformación simétrica activa en IR (498 cm^{-1}) | Tensión asimétrica activa en IR (1.391 cm^{-1}) Modo doblemente degenerado | Deformación asimétrica activa en IR (530 cm^{-1}) Modo doblemente degenerado

Fig. 3.13 Los modos vibracionales de SO_3 (D_{3h}); solo tres son activos en IR. La notación + y − se utiliza para mostrar el movimiento «arriba» y «abajo» de los átomos durante el modo de vibración. [Ejercicio: Dos de los modos se indican como degenerados: ¿Por qué?]

pueden registrarse pero el ion contrario correspondiente también puede originar bandas en el espectro IR. Por lo tanto, se eligen sales sencillas como las de los metales alcalinos ya que dan espectros en los cuales las bandas pueden asignarse al anión.

También puede dibujarse un conjunto de modos normales de vibración similar al mostrado en la Figura 3.13, para especies XY_3 C_{3v} como NH_3, PCl_3, AsF_3, $[H_3O]^+$ o $[SO_3]^{2-}$. Todos los modos son activos en IR y por tanto esperamos observar cuatro absorciones en el espectro IR de tales especies.

La diferencia en los espectros IR de moléculas XY_3 que poseen simetría C_{3v} o D_{3h} es una manera de distinguir estas estructuras. Además, las moléculas XY_3 con estructuras en forma de T (por ejemplo, ClF_3) pertenecen al grupo puntual C_{2v} y la espectroscopía vibracional puede utilizarse para distinguir su estructura de la de las especies XY_3 C_{3v} o D_{3h}.



(3.10)

Para las moléculas C_{2v} ClF_3 (**3.10**) o BrF_3 hay seis modos de vibración, descritos aproximadamente como tensión ecuatorial, tensión axial simétrica, tensión axial asimétrica y tres modos de deformación. Los seis modos son activos en IR.

Ejercicios de autoevaluación

1. El espectro IR de BF_3 muestra absorciones a 480, 691 y 1449 cm^{-1}. Utilizar estos datos para decidir si BF_3 tiene simetría C_{3v} o D_{3h}. [*Respuesta* D_{3h}]
2. En el espectro IR de NF_3 hay cuatro absorciones. ¿Por qué es esto consistente con el hecho de que NF_3 pertenezca al grupo puntual C_{3v} y no al D_{3h}?
3. El espectro IR de BrF_3 en matriz de argón muestra seis absorciones. Explicar por qué esta observación confirma que BrF_3 no puede tener simetría C_{3v}.

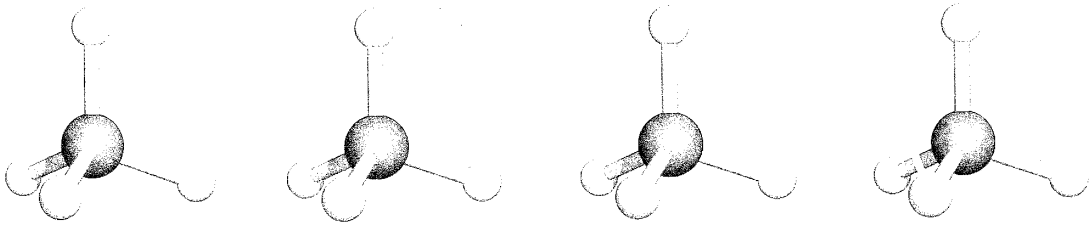
Moléculas XY_4 con simetría T_d o D_{4h}

Una molécula con simetría T_d tiene nueve modos normales de vibración (Figura 3.14) pero solo seis de ellos son activos en IR. Los espectros IR de especies como CCl_4, $TiCl_4$, OsO_4, $[ClO_4]^-$ y $[SO_4]^{2-}$ exhiben *dos* absorciones debido a la degeneración.

Hay nueve modos normales de vibración para una molécula plano-cuadrada (D_{4h}) XY_4 pero, como puede comprobarse en la Figura 3.15, solo hay tres absorciones en IR. Entre los compuestos de elementos del bloque *p*, las estructuras D_{4h} XY_4 son raras; la observación de absorciones a 586, 291 y 161 cm^{-1} en el espectro IR de XeF_4 es consistente con la estructura predicha por la teoría RPECV.

Ejercicios de autoevaluación

1. El espectro IR de ZrI_4 gas muestra absorciones a 55 y 254 cm^{-1}. Explicar por qué esta observación es consistente con una simetría T_d para las moléculas ZrI_4.
2. El ion $[PdCl_4]^{2-}$ da lugar a tres absorciones en su espectro IR (150, 321 y 161 cm^{-1}). Razonar por qué esto supone una prueba para una estructura D_{4h} más que T_d.
3. SiH_2Cl_2 se describe como una estructura tetraédrica; SiH_2Cl_2 tiene ocho vibraciones activas en IR. Comentar estos hechos.



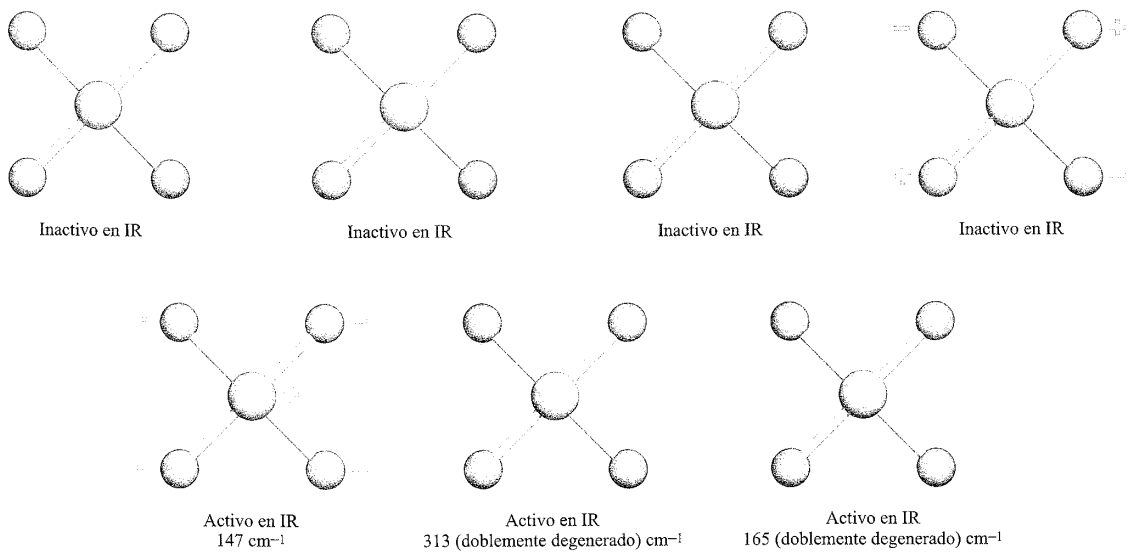
Tensión simétrica inactiva en IR | Deformación (doblemente degenerada) inactiva en IR | Tensión (triplemente degenerada) activa en IR (3019 cm^{-1}) | Deformación (triplemente degenerada) activa en IR (1306 cm^{-1})

Fig. 3.14 Los modos vibracionales de CH_4 (T_d), solo dos de los cuales triplemente son activos en IR degenerados.

Observación de absorciones en espectroscopía IR: problemas prácticos

Acabamos de describir cómo se establece el número de grados de libertad vibracionales para una molécula sencilla con n átomos, cómo se deduce el número total de modos normales de vibración y así determinar el número de absorciones esperadas en su espectro IR. Nuestra premisa para utilizar la espectroscopía IR para distinguir entre, por ejemplo, una molécula XY_3 con simetría C_{3v} o D_{3h} depende de si se pueden observar *todas* las absorciones esperadas. Sin embargo, un espectrómetro de IR «normal» de laboratorio solo abarca el intervalo entre 4000 y 200 cm^{-1} y por tanto, si la vibración en cuestión absorbe fuera de ese intervalo, la banda correspondiente seguirá sin observarse. Un ejemplo es $[PtCl_4]^{2-}$ (Figura 3.15) en la que dos de los tres modos vibracionales activos en IR están por debajo de 200 cm^{-1}; se puede utilizar un espectrómetro especializado en el infrarrojo lejano para observar dichas absorciones.

Las muestras para espectroscopía IR se preparan con frecuencia en celdas con una ventana óptica que absorbe en el intervalo entre 4000 y 200 cm^{-1}; los materiales más comunes son NaCl y KBr y estos materiales se absorben por debajo de 650 y 385 cm^{-1} respectivamente con el efecto de que las absorciones (debidas a la muestra) por debajo de estos valores están enmascaradas por la absorción debida a la ventana óptica. Se utilizan «celdas para disolución» no solo para muestras de líquido puro sino para disoluciones de la muestra en un disolvente adecuado. Esto lleva consigo un problema adicional ya que las absorciones debidas al disolvente pueden enmascarar las de la muestra; en las regiones de fuerte absorción del disolvente, la radiación transmitida es esencialmente cero y por tanto no pueden detectarse absorciones debidas a la muestra.



Inactivo en IR | Inactivo en IR | Inactivo en IR | Inactivo en IR

Activo en IR 147 cm^{-1} | Activo en IR 313 (doblemente degenerado) cm^{-1} | Activo en IR 165 (doblemente degenerado) cm^{-1}

Fig. 3.15 Los modos vibracionales de $[PtCl_4]^{2-}$ (D_{4h}); solo los tres modos (dos de los cuales son degenerados) mostrados en la fila de abajo son activos en IR. La notación + y − se utiliza para mostrar el movimiento «arriba» y «abajo» de los átomos durante el modo de vibración.

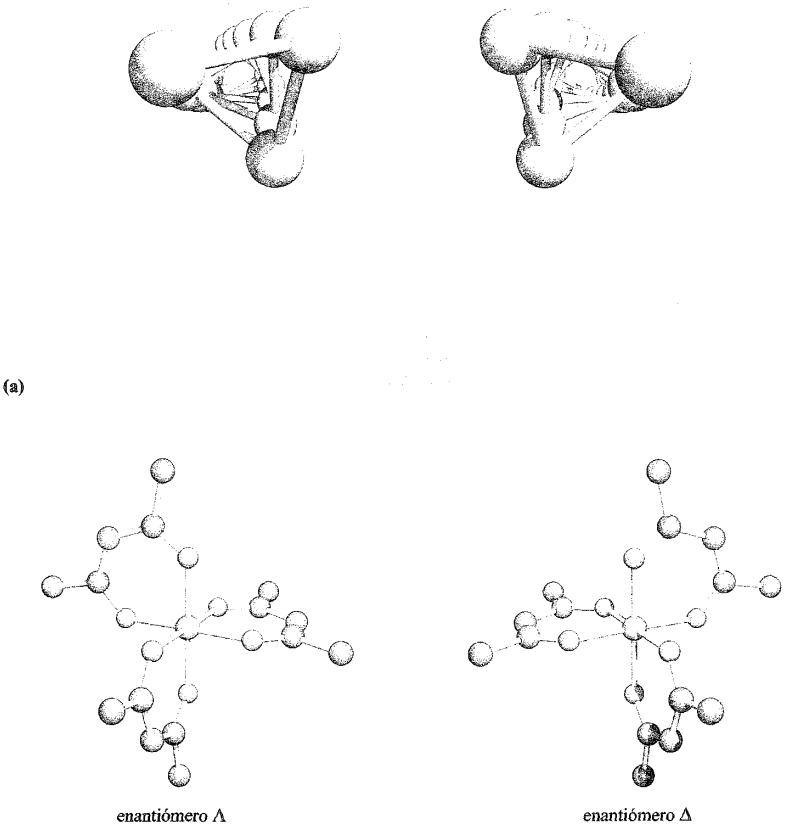


Fig. 3.16 Un par de enantiómeros consiste en dos especies moleculares que son imagen especular la una de la otra y no son superponibles. (a) Se_∞ helicoidal puede estar hacia la derecha o hacia la izquierda. (b) El complejo $[Cr(acac)_3]$ de número de coordinación seis contiene tres ligandos bidentados quelantes idénticos; la notación Λ y Δ describe la configuración absoluta de la molécula (*véase* [illegible]).

3.8 Moléculas quirales

Una molécula es quiral si no es superponible con su imagen especular.†.

Las cadenas helicoidales como Se_∞ (Figura 3.16a) pueden estar hacia la derecha o hacia la izquierda y son quirales. Los complejos con número de coordinación seis como $[Cr(acac)_3]$ ($[acac]^-$, *véase* [illegible]) en los cuales hay tres ligandos bidentados quelantes, también poseen imágenes especulares no superponibles (Figura 3.16b). Las moléculas quirales pueden girar el plano de la luz polarizada (Figura 3.17). Esta propiedad se conoce como *actividad óptica* y las dos imágenes especulares se conocen como *isómeros ópticos* o *enantiómeros*. Los enantiómeros giran la luz en la misma extensión pero en sentidos opuestos, el enantiómero dextrógiro (*d*) hacia la derecha y el levógiro (*l*) hacia la

† Esta definición está tomada de *Basic Terminology of Stereochemistry: IUPAC Recommendations 1996* (1996) *Pure and Applied Chemistry*, vol. 68, p. 2193.

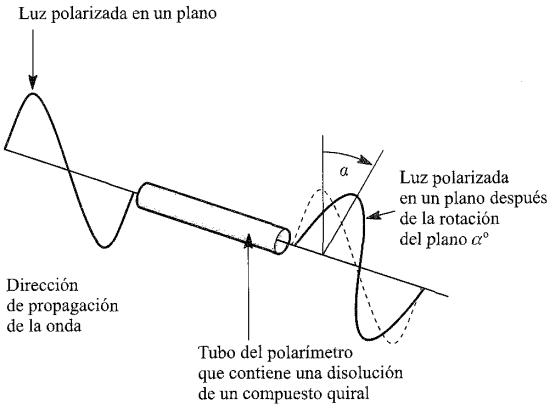


Fig. 3.17 Un enantiómero de un compuesto quiral gira el plano de la luz polarizada un ángulo característico, α°; el aparato utilizado para medir esta rotación se llama polarímetro. El sentido indicado (una rotación en el sentido de las agujas del reloj, ya que vemos la luz según emerge del polarímetro) se designa como $+\alpha^\circ$. El otro enantiómero del mismo compuesto giraría el plano de la luz polarizada un ángulo $-\alpha^\circ$.

izquierda (*véase*). La magnitud de la rotación y su signo dependen de la longitud de onda de la luz incidente. En este punto nos fijamos en que la observación de actividad óptica depende de las propiedades *químicas* de la molécula quiral; si los dos enantiómeros se interconvierten rápidamente para dar una mezcla en equilibrio que contiene la misma cantidad de las dos formas, no tiene lugar rotación global. Una mezcla de cantidades iguales de los dos enantiómeros se denomina *racemato* o *mezcla racémica*. Los complejos quirales y la separación de enantiómeros se estudian más en la .

La rotación, α, se puede medir en un aparato llamado *polarímetro* (Figura 3.17). En la práctica, la magnitud de la rotación depende de la longitud de onda de la luz, de la temperatura y de la concentración del compuesto presente en la disolución. La *rotación específica*, $[\alpha]$, para un compuesto quiral en disolución viene dada por la Ecuación 3.7. Se utiliza luz de una sola frecuencia para la medida de la rotación específica y se elige normalmente *la línea D del sodio* del espectro de emisión del sodio atómico; la rotación específica a esta longitud de onda se denota como $[\alpha]_D$.

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{c \times \ell} \qquad (3.7)$$

donde α = rotación observada, ℓ = longitud de la celda de la disolución en el polarímetro (en dm) y c = concentración (en g L^{-1}).

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 3.2 Nomenclatura de compuestos quirales

La nomenclatura de los compuestos quirales es complicada. Históricamente, los compuestos se describían según el signo de la rotación de la luz polarizada en un plano; la rotación se denotaba (+) o *d* para dextrógiro y (−) o *l* para levógiro. El signo y la magnitud de la rotación dependen a menudo de la longitud de onda de la luz y esto se incorporó al descriptor: $(-)_{589}$ o $(-)_D$ (donde D representa la línea D para el sodio a una longitud de onda de 589 nm). Aunque este sistema es útil siempre que se especifique la longitud de onda, está definido meramente en términos de algo observable (la rotación); *no* hay *relación directa* con la configuración absoluta de la molécula.

Este problema se encaró en primer lugar en química orgánica en la cual se eligió un compuesto de referencia, el gliceraldehído, al que se le asignó arbitrariamente una configuración absoluta al enantiómero (+) y la otra al (−). A la forma (+) se le asignó una configuración absoluta D y a la forma (−), una configuración L. Las transformaciones químicas entre moléculas orgánicas permitieron entonces relacionar la asignación de las configuraciones absolutas D o L con la configuración asignada arbitrariamente al gliceraldehído. Una consecuencia es que, para muchas moléculas orgánicas, el enantiómero (−) puede poseer una configuración D ¡(no L)! Además no siempre es fácil relacionar la configuración D o L de una molécula orgánica muy complicada con la configuración del gliceraldehído. Curiosamente, se ha demostrado por experimentos de dispersión anómala de rayos X, que la configuración asignada originariamente de forma arbitraria al (+)-(D)-gliceraldehído es la correcta.

Para describir la configuración absoluta de una molécula orgánica se introdujo el sistema Cahn-Ingold-Prelog (CIP). Los descriptores *R* y *S* se refieren a la disposición *absoluta* de los grupos alrededor de un centro. La descripción completa de una molécula incluye tanto el signo de la rotación como la configuración absoluta, por ejemplo $(+)_{589}$-(*R*).

Por desgracia, las reglas Cahn-Ingold-Prelog no son directamente aplicables a la mayor parte de los sistemas inorgánicos. Por ejemplo, los tres ligandos quelantes en $[Cr(en)_3]^{3+}$ (en = $H_2NCH_2CH_2NH_2$) son idénticos y no se pueden asignar «prioridades» (una parte esencial de las reglas Cahn-Ingold-Prelog) a los átomos de nitrógeno dadores individuales. Las descripciones basadas en la rotación observada son, por supuesto, útiles; por ejemplo $(+)_{589}$-$[Cr(en)_3]^{3+}$ y $(-)_{589}$-$[Cr(en)_3]^{3+}$. Sin embargo, no transmiten información acerca de las configuraciones absolutas de los complejos.

Se han introducido varios esquemas para describir la configuración de tales compuestos, de los cuales el más útil es el sistema Λ y Δ recomendado por la IUPAC. Se muestra un ejemplo en la Figura 3.16b con las estructuras de los enantiómeros de $[Cr(acac)_3]$.

Para una discusión adicional: véase *Cuadro 19.2 y Sección 19.8.*

Bibliografía adicional

Basic Terminology of Stereochemistry: IUPAC Recommendations 1996 (1996) *Pure and Applied Chemistry*, vol. 68, p. 2193.

La importancia de la quiralidad se ve claramente, por ejemplo, en la drástica diferencia de actividad de los diferentes enantiómeros de fármacos quirales.[†]

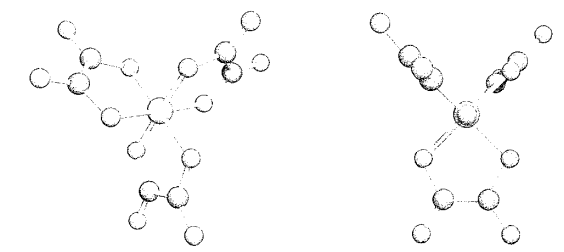
Una cadena helicoidal como Se_∞ es fácil de reconocer, pero no siempre es una tarea sencilla identificar un compuesto quiral intentando convencernos de que es o no es superponible con su imagen especular. Las consideraciones de simetría vienen en nuestra ayuda: una especie molecular quiral carece de un eje de simetría impropio (S_n).

Una molécula quiral carece de un eje de simetría impropio (S_n).

Otro criterio normalmente utilizado para la identificación de especies quirales es la falta de un centro de inversión, i y de un plano de simetría, σ. Sin embargo, estas dos propiedades son compatibles con el criterio dado anteriormente ya que las operaciones de simetría i y σ pueden volver a escribirse en términos de las rotaciones impropias S_2 y S_1 respectivamente. (*véase* al final del capítulo). Sin embargo, hay que hacer una advertencia: hay algunas especies que no son quirales (aquirales) a pesar de que les falta un centro de inversión, i y un plano de simetría, σ.

Ejemplo resuelto 3.9 Especies quirales

El ligando oxalato $[C_2O_4]^{2-}$, es un ligando bidentado; la estructura del ion complejo $[Fe(ox)_3]^{3-}$ se muestra a continuación. La vista de la parte derecha del diagrama es a lo largo del eje O–Fe–O. Confirmar que el grupo puntual al cual pertenece el ion es D_3 y que los miembros de este grupo puntual son quirales.



Utilizando el esquema de la Figura 3.10:

INICIO ⟹

¿Es lineal el ion molecular?	No
¿Tiene simetría T_d, O_h o I_h?	No
¿Hay un eje C_n?	Sí; un eje C_3; perpendicular al plano del papel en el diagrama (a)
¿Hay 3 ejes C_2 perpendiculares al eje principal?	Sí, uno va verticalmente a través del Fe central en el diagrama (b)
¿Hay un plano σ_h (perpendicular al eje principal)?	No
¿Hay n planos σ_d (que contienen el eje principal)?	No

⟹ FINAL

El grupo puntual es D_3.

No se han identificado centro de simetría o planos de simetría y esto solo es suficiente para confirmar que las especies moleculares en el grupo puntual D_3 son quirales.

Ejercicios de autoevaluación

Con referencia a la tabla de caracteres (Apéndice 3) para el grupo puntual D_3, confirmar que los elementos de simetría del grupo puntual D_3 no incluyen i, σ o eje S_n.

[†] Un artículo relevante es: E. Thall (1996) *Journal of Chemical Education*, vol. 73, p. 481 – «Cuando las moléculas se miran en el espejo».

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ❑ elemento de simetría
- ❑ operación de simetría
- ❑ operación identidad (E)
- ❑ eje de rotación (C_n)
- ❑ plano de reflexión (σ_h, σ_v o σ_d)
- ❑ centro de simetría o centro de inversión (i)
- ❑ eje de rotación impropio (S_n)
- ❑ grupo puntual
- ❑ grados de libertad de traslación
- ❑ grados de libertad rotacionales
- ❑ grados de libertad vibracionales
- ❑ modo normal de vibración
- ❑ modos degenerados de vibración
- ❑ regla de selección (para un modo activo en IR)
- ❑ absorción fundamental
- ❑ especie quiral
- ❑ enantiómero (isómero óptico)
- ❑ mezcla racémica
- ❑ rotación específica

Bibliografía adicional

Simetría y teoría de grupos

P. W. Atkins, M. S. Child and C. S. G. Phillips (1970) *Tables for Group Theory*, Oxford University Press, Oxford – Un conjunto de tablas de caracteres con notas adicionales de utilidad y diagramas de simetría.

R. L. Carter (1998) *Molecular Symmetry and Group Theory*, Wiley, New York – Una introducción a la simetría molecular y la teoría de grupos aplicada a problemas químicos incluyendo la espectroscopía vibracional.

F. A. Cotton (1990) *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd edn, Wiley, New York – Un tratamiento más matemático de la simetría y su importancia en química.

G. Davidson (1991) *Group Theory for Chemists*, Macmillan, London – Excelente introducción a la teoría de grupos con ejemplos y ejercicios.

J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter (1993) *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th edn, Harper Collins, New York – El Capítulo 3 proporciona una introducción útil y amena a la simetría y la teoría de grupos.

S. F. A. Kettle (1985) *Symmetry and Structure*, Wiley, Chichester – Una explicación detallada, pero fácil de leer, de la simetría y la teoría de grupos.

J. S. Ogden (2001) *Introduction to Molecular Symmetry*, Oxford University Press, Oxford – Un manual de química Oxford que proporciona una introducción concisa a la teoría de grupos y sus aplicaciones.

A. Rodger and P. M. Rodger (1995) *Molecular Geometry*, Butterworth-Heinemann, Oxford – Un texto útil y claro para los estudiantes.

D. F. Shriver and P. W. Atkins (1999) *Inorganic Chemistry*, 3rd edn, Oxford University Press, Oxford – Contiene una introducción clara y concisa a la simetría y temas relacionados con la simetría.

A. F. Wells (1984) *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn, Oxford University Press, Oxford – Un inmejorable trabajo sobre química inorgánica estructural; el Capítulo 2 da una introducción concisa a la simetría cristalina.

Espectroscopía infrarroja

E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin and S. Cradock (1991) *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, 2nd edn, Blackwell Scientific Publications, Oxford – El Capítulo 5 trata de la espectroscopía vibracional con detalle.

S. F. A. Kettle (1985) *Symmetry and Structure*, Wiley, Chichester – El Capítulo 9 trata de la relación entre la simetría molecular y las vibraciones moleculares.

K. Nakamoto (1997) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th edn, Wiley, New York – *Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry* – Un valioso libro de referencia para el químico inorgánico experimental; incluye detalles del análisis de los compuestos de coordinación.

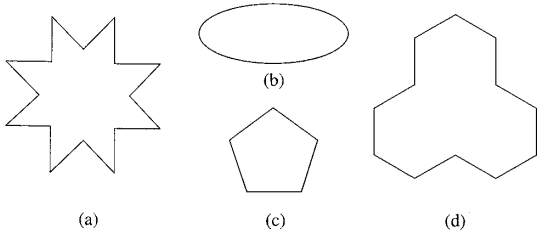
Problemas

Algunas de estas cuestiones requieren el uso de la Figura 3.10.

3.1 Dar las estructuras de las siguientes moléculas: (a) BCl_3; (b) SO_2; (c) PBr_3; (d) CS_2; (e) CHF_3. ¿Qué moléculas son polares?

3.2 En la teoría de grupos, ¿Qué significan los símbolos (a) E, (b) σ, (c) C_n y (d) S_n? ¿Cuál es la distinción entre los planos con denotación σ_h, σ_v, σ'_v y σ_d?

3.3 Para cada una de las siguientes formas en dos dimensiones, determinar el eje de simetría de rotación de orden más elevado.



3.4 Dibujar la estructura de SO_2 e identificar sus propiedades de simetría.

3.5 En la Figura 1.16 se mostró la estructura de H_2O_2. Además de la operación E, H_2O_2 posee solo otro elemento de simetría. ¿Cuál es?

3.6 Dibujando los diagramas apropiados, ilustrar el hecho de que BF_3 posee un eje de orden 3, tres ejes de orden 2 y cuatro planos de simetría. Dar la notación adecuada para dichos elementos de simetría.

3.7 Utilizando la respuesta del Problema 3.6 como ayuda, deducir qué elementos de simetría se pierden al pasar de (a) BF_3 a $BClF_2$ y (b) $BClF_2$ a BBrClF. (c) ¿Qué elemento de simetría (aparte de E) es común a las tres moléculas?

3.8 ¿Cuáles de las siguientes moléculas o iones contienen (a) un eje C_3 pero no un plano σ_h y (b) un eje C_3 y un plano σ_h: NH_3; SO_3; PBr_3; $AlCl_3$; $[SO_4]^{2-}$; $[NO_3]^-$?

3.9 ¿Cuáles de las siguientes moléculas contienen un eje C_4 y un plano σ_h: CCl_4; $[ICl_4]^-$; $[SO_4]^{2-}$; SiF_4; XeF_4?

3.10 ¿Cuántos planos especulares contienen cada una de las siguientes moléculas: (a) SF_4; (b) H_2S; (c) SF_6; (d) SOF_4; (e) SO_2; (f) SO_3?

3.11 (a) ¿Qué estructura es de esperar que posea Si_2H_6? (b) Dibujar la estructura del confórmero más favorecido en términos de energía estérica. (c) ¿Posee este confórmero un centro de inversión? (d) Dibujar la estructura del confórmero menos favorecido en términos de energía estérica. (e) ¿Posee este confórmero un centro de inversión?

3.12 ¿Cuáles de las siguientes moléculas contienen centros de inversión? (a) BF_3; (b) SiF_4; (c) XeF_4; (d) PF_5; (e) $[XeF_5]^-$; (f) SF_6; (g) C_2F_4; (h) $H_2C{=}C{=}CH_2$.

3.13 Explicar el significado de un eje de rotación de orden ∞.

3.14 ¿A qué grupo puntual pertenece NF_3?

3.15 El grupo puntual de $[AuCl_2]^-$ es $D_{\infty h}$. ¿Qué forma tiene este ion?

3.16 Determinar el grupo puntual de SF_5Cl.

3.17 El grupo puntual de BrF_3 es C_{2v}. Dibujar la estructura de BrF_3 y comparar la respuesta con la predicción de la teoría RPECV.

3.18 En el Ejemplo resuelto 1.14 se predijo la estructura del ion $[XeF_5]^-$. Confirmar que esta estructura es consistente con la simetría D_{5h}.

3.19 Asignar un grupo puntual a cada miembro de la serie (a) CCl_4, (b) CCl_3F, (c) CCl_2F_2, (d) $CClF_3$ y (e) CF_4.

3.20 (a) Deducir el grupo puntual de SF_4. (b) ¿Tiene SOF_4 el mismo grupo puntual?

3.21 ¿Qué grupo puntual posee el número más elevado de elementos de simetría: (a) O_h; (b) T_d; (c) I_h?

3.22 Determinar el número de grados de libertad vibracionales para cada una de las siguientes moléculas: (a) SO_2; (b) SiH_4; (c) HCN; (d) H_2O; (e) BF_3.

3.23 ¿Cuántos modos normales de vibración son activos en IR para (a) H_2O, (b) SiF_4, (c) PCl_3, (d) $AlCl_3$, (e) CS_2 y (f) HCN?

3.24 Explicar el significado de los términos (a) quiral; (b) enantiómero; (c) cadena helicoidal.

3.25 Confirmar que la operación de simetría de (a) inversión es equivalente a una rotación impropia S_2 y (b) reflexión en un plano es equivalente a una rotación impropia S_1.

Problemas basados en la página web

Estos problemas están diseñados para introducir al lector en la página web asociada a este libro. Visite la dirección: *www.pearsoned.co.uk/housecroft* y después pase a Recursos para el estudiante, Capítulo 3 de la segunda edición de *Inorganic Chemistry* by Housecroft and Sharpe.

3.26 Abrir el archivo de estructuras para el problema 3.26: ésa es la estructura de PF_5. (a) Orientar la estructura de manera que se mire el eje C_3. ¿Dónde está el plano σ_h con respecto a este eje? (b) Localizar tres ejes C_2 en PF_5. (c) Localizar tres planos σ_v en PF_5. (d) ¿A qué grupo puntual pertenece PF_5?

3.27 Abrir el archivo de estructuras para el Problema 3.27 que muestra la estructura de NH_2Cl. (a) ¿Cuántos planos de simetría posee NH_2Cl? (b) ¿Posee NH_2Cl algún eje de rotación? (c) Confirmar que NH_2Cl pertenece al grupo puntual C_s. (d) Detallar el significado de la siguiente afirmación: «Al pasar de NH_3 a NH_2Cl, la simetría baja».

3.28 Abrir el archivo de estructuras para el Problema 3.28: se muestra la estructura de OsO_4, que tiene simetría T_d. (a) Orientar la molécula de manera que se mire un enlace O–Os, el átomo de O hacia el lector. ¿Qué eje de rotación va a lo largo de ese enlace? (b) La tabla de caracteres para el grupo puntual T_d muestra la notación «$8C_3$». ¿Qué significa? Manipulando la estructura, realizar las correspondientes operaciones de simetría en OsO_4.

3.29 Abrir el archivo de estructuras para el Problema 3.29 que muestra la estructura de $[Co(en)_3]^{3+}$ donde *en* significa el ligando bidentado $H_2NCH_2CH_2NH_2$; los átomos de H se omiten en la estructura. El complejo $[Co(en)_3]^{3+}$ se describe generalmente como octaédrico. Consultar la tabla de caracteres para el grupo puntual O_h. ¿Por qué $[Co(en)_3]^{3+}$ no posee simetría O_h? ¿Qué dice esto acerca del uso de la palabra «octaédrico» al utilizarla para describir un complejo como $[Co(en)_3]^{3+}$?

3.30 Abrir el archivo de estructuras para el problema 3.30 que muestra la estructura de C_2Cl_6 en la conformación alternada preferida. (a) Orientar la estructura para mirarla a lo largo del enlace C–C. Deberían verse seis átomos de Cl formando aparentemente un hexágono alrededor de dos átomos de C superpuestos. ¿Por qué el eje principal es un eje C_3 y no un eje C_6? (b) Explicar por qué un eje S_6 coincide con el eje C_3. (c) Consultando la tabla de caracteres adecuada en el Apéndice 3, confirmar que C_2Cl_6 tiene simetría D_{3d}.

3.31 Abrir el archivo de estructuras para el Problema 3.31 que muestra la estructura de α-P_4S_3. (a) Orientar la estructura de manera que el único átomo de P esté próximo al lector y el triángulo P_3 coincida con el plano de la pantalla. De esta manera se mira el eje principal de α-P_4S_3. ¿Qué tipo de eje es? (b) Demostrar que la molécula no tiene ningún otro eje de rotación. (c) ¿Cuántos planos de simetría posee la molécula? ¿Son planos σ_v, σ_h o σ_d? (d) Confirmar que α-P_4S_3 pertenece al grupo puntual C_{3v}.

Capítulo 4

Enlace en moléculas poliatómicas

TEMAS

- *Hibridación de orbitales atómicos*
- Teoría de orbitales moleculares: orbitales del grupo ligando
- Enlace deslocalizado
- Tratamiento parcial de orbitales moleculares

4.1 Introducción

En el Capítulo 1 se consideraron tres enfoques para el enlace en moléculas diatómicas:

- estructuras de Lewis;
- teoría de enlace de valencia (TEV);
- teoría de orbitales moleculares (TOM).

En esta capítulo vamos a ampliar la discusión a moléculas poliatómicas (es decir, las que contienen tres o más átomos). En el modelo de enlace de valencia, el tratamiento de una molécula XY_n ($n \geqslant 2$) plantea la cuestión de la compatibilidad (o no) entre la posición de los átomos Y y la dirección de los orbitales atómicos del átomo central X. Aunque un orbital atómico *s* tiene simetría esférica, otros orbitales atómicos poseen propiedades direccionales (*véase*). Consideremos la molécula de H_2O: La Figura 4.1 ilustra que, si los átomos de la molécula de H_2O están (por ejemplo) en el plano *yz*, la dirección de los orbitales atómicos $2p_y$ y $2p_z$ del oxígeno no es compatible con la dirección de los dos enlaces O–H. Aunque pudiésemos definir el eje *z* para que coincida con un enlace O–H, el eje *y* no podría (a la vez) coincidir con el otro enlace O–H. Por tanto, se presenta un problema al tratar de obtener un esquema de enlace localizado en función de un conjunto básico de orbitales atómicos (*véase*). En la sección siguiente se describe un modelo de enlace según la teoría de enlace de valencia (EV) que resuelve este problema. Una vez considerado cómo trata la teoría EV trata el enlace en una serie de especies XY_n, pasaremos a ver los problemas que presenta aplicar la teoría de orbitales moleculares a especies poliatómicas.

Una *especie poliatómica* contiene tres o más átomos.

4.2 Teoría de enlace de valencia: hibridación de orbitales atómicos

¿Qué es la hibridación de orbitales?

La palabra «hibridación» significa «mezcla» y cuando se utiliza en el contexto de orbitales atómicos, describe un modo de obtener *orbitales dirigidos en el espacio* que puede utilizarse en la teoría EV. Como todas las teorías de enlace, *la hibridación de orbitales es un modelo* y *no* debe considerarse como un fenómeno real.

Los orbitales híbridos se pueden formar mezclando los caracteres de orbitales atómicos de energía aproximadamente igual. El carácter de un orbital híbrido depende de los orbitales atómicos involucrados y de su contribución relativa. La notación dada a los orbitales híbridos indica que los orbitales atómicos han tomado parte; por ejemplo un orbital híbrido *sp* posee la misma cantidad de carácter de orbital *s* y *p*.

Los *orbitales híbridos* se generan mezclando los caracteres de orbitales atómicos.

La razón para introducir un conjunto de orbitales híbridos es lograr un esquema de enlace adecuado para una especie molecular determinada. Un orbital híbrido (individual) está dirigido hacia un eje internuclear determinado dentro del esqueleto de la molécula considerada; la utilización de un conjunto de orbitales híbridos proporciona una representación del enlace en términos de *enlaces σ localizados*. En lo que sigue en esta sección obsérvese que cada esquema de hibridación para un átomo X en una molécula XY_n, es adecuado solo para una forma determinada que viene definida por el número de grupos unidos y los pares solitarios.

Un conjunto de *orbitales híbridos* proporciona una representación del enlace para una molécula en términos de *enlaces σ localizados*.

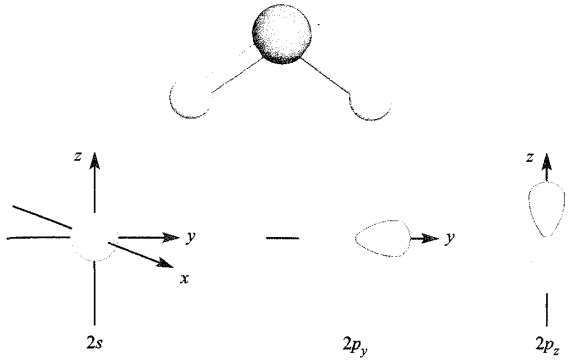


Fig. 4.1 Comparación de la forma de la molécula H_2O (cuyo esqueleto se considera que está en el plano yz) con las propiedades espaciales de los orbitales atómicos $2s$, $2p_y$ y $2p_z$ del oxígeno.

Hibridación *sp*: un esquema para especies lineales

La notación *sp* significa que un orbital atómico *s* y un orbital atómico *p* se mezclan para formar un conjunto de dos orbitales atómicos híbridos con propiedades direccionales diferentes de los de procedencia.

La Figura 4.2a muestra una posible combinación de un orbital atómico $2s$ y un orbital atómico $2p_x$. En la figura, el color del lóbulo del orbital corresponde a una fase particular (*véase*); la adición del componente $2s$ refuerza un lóbulo del orbital atómico $2p_x$ pero disminuye el otro. La Ecuación 4.1 muestra la combinación de forma matemática. La función de onda $\psi_{\text{híbrido } sp}$ describe un orbital híbrido *sp* normalizado (*véase*) que posee 50% de carácter *s* y 50% *p*. Aunque la Ecuación 4.1 y la Figura 4.2a se refieren a la combinación de orbitales atómicos $2s$ y $2p_x$ esto también podría ser para $2s$ con $2p_y$ o $2p_z$, o $3s$ con $3p_x$ etc.

$$\psi_{\text{híbrido } sp} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x}) \qquad (4.1)$$

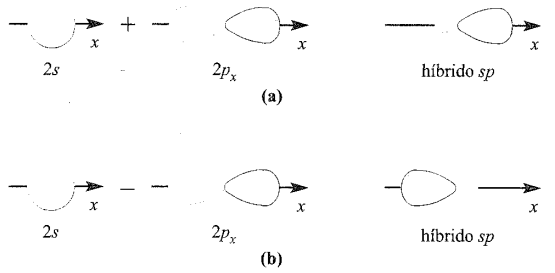


Fig. 4.2 Formación de dos orbitales híbridos *sp* a partir de un orbital atómico $2s$ y un orbital atómico $2p$.

A continuación viene una regla general importante: *si partimos de n orbitales atómicos, debemos terminar con n orbitales después de la hibridación*. La Figura 4.2b y la Ecuación 4.2 muestran la segunda posibilidad de combinación de un orbital atómico $2s$ y otro $2p_x$. El cambio de signo para la combinación cambia la fase del orbital $2p_x$ y por tanto el híbrido resultante señala en dirección opuesta al mostrado en la Figura 4.2a. (Recuérdese que los orbitales atómicos *p* tienen propiedades vectoriales.)

$$\psi_{\text{híbrido } sp} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} - \psi_{2px}) \qquad (4.2)$$

Las Ecuaciones 4.1 y 4.2 representan dos funciones de onda equivalentes en todos los aspectos *excepto en su dirección* con respecto al eje *x*. Aunque la energía de los orbitales iniciales $2s$ y $2p_x$ eran diferentes, la combinación conduce a dos orbitales híbridos de la misma energía.

El modelo de hibridación *sp* puede utilizarse para describir el enlace σ en una molécula lineal como $BeCl_2$ en la cual los enlaces Be-Cl son de la misma longitud. La configuración electrónica en el estado fundamental de Be es $[He]2s^2$ y la capa de valencia contiene el orbital atómico $2s$ y tres orbitales atómicos $2p$ (Figura 4.3). Si utilizamos dos de estos orbitales atómicos, tratándolos por separado, para formar dos enlaces localizados

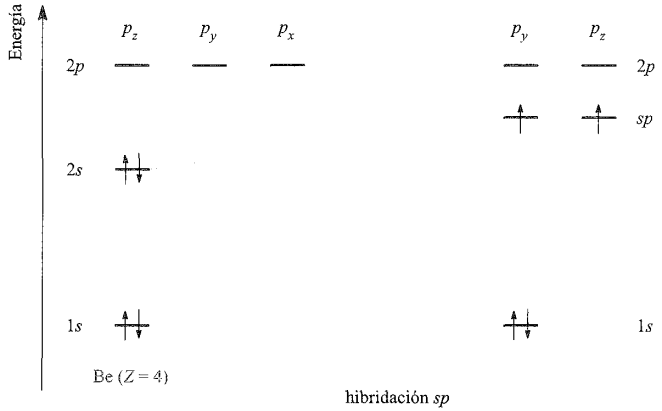


Fig. 4.3 Esquema que muestra la formación de un estado de valencia con hibridación *sp* para un átomo de berilio a partir de su estado fundamental. Esto es un formalismo y no una observación «real», por ejemplo el estado de valencia *no puede* observarse con técnicas espectroscópicas. La elección del orbital $2p_x$ para la hibridación es arbitraria.

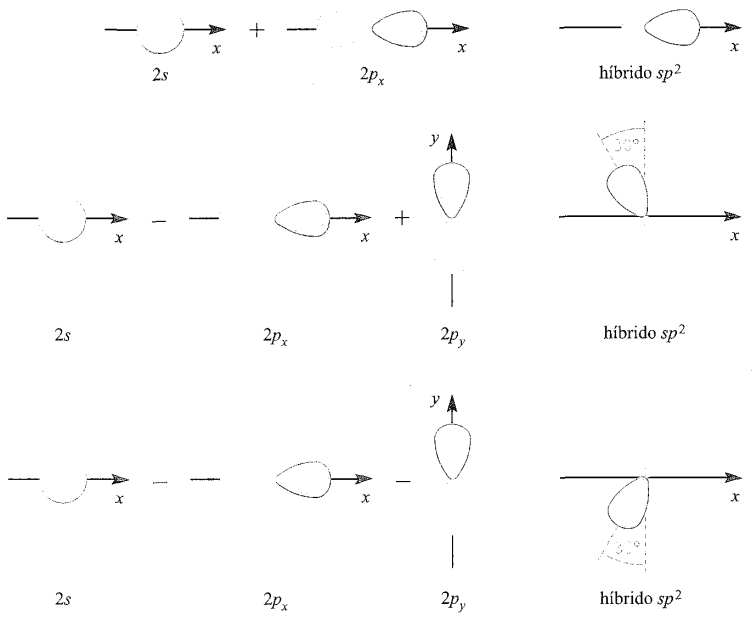


Fig. 4.4 Formación de tres orbitales híbridos sp^2 a partir de un orbital atómico 2*s* y dos orbitales atómicos 2*p*. La elección de p_x y p_y es arbitraria. (Si empezásemos con los orbitales atómicos $2p_x$ y $2p_z$, los híbridos estarían en el plano *xz*; si utilizamos orbitales atómicos $2p_y$ y $2p_z$, se obtienen orbitales híbridos en el plano *yz*). La dirección de los orbitales híbridos se deduce de la contribución relativa de los orbitales atómicos (*véanse* Ecuaciones 4.3-4.5).

Be–Cl, no podemos razonar la equivalencia de los enlaces. Sin embargo, si tomamos un orbital atómico 2*s* y un orbital atómico 2*p*, mezclamos sus caracteres para formar híbridos *sp* y utilizamos un orbital híbrido para formar una interacción Be–Cl y el otro orbital híbrido para la segunda interacción Be–Cl, entonces la equivalencia de las interacciones Be–Cl es una consecuencia natural de la representación del enlace. En efecto, estamos representando el estado de valencia del Be en una molécula lineal en forma de dos híbridos *sp* degenerados, cada uno con un electrón; para esto se utiliza la notación $(sp)^2$. La Figura 4.3 representa el cambio desde la configuración electrónica en el estado fundamental del Be a un estado de valencia *sp*. Este es un *estado teórico* que puede utilizarse para describir el enlace σ en una molécula lineal.

Hibridación sp^2: un esquema para especies trigonales planas

La notación sp^2 significa que un orbital atómico *s* y dos orbitales atómicos *p* se mezclan para formar un conjunto de tres orbitales atómicos híbridos con diferentes propiedades direccionales a los de procedencia.

Consideremos la combinación de los orbitales atómicos 2*s*, $2p_x$ y $2p_y$. Los orbitales híbridos finales deben ser equivalentes en todos los aspectos excepto en sus propiedades direccionales; los híbridos sp^2 deben tener todos la misma cantidad de carácter *s* y la misma cantidad de carácter *p*. Comenzamos por dar un tercio de carácter 2*s* a cada orbital híbrido sp^2. Los dos tercios restantes de cada orbital híbrido son de carácter 2*p*; las funciones de onda normalizadas se dan en las Ecuaciones 4.3 a 4.5.

$$\psi_{\text{híbrido } sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{2p_x} \tag{4.3}$$

$$\psi_{\text{híbrido } sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_y} \tag{4.4}$$

$$\psi_{\text{híbrido } sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_y} \tag{4.5}$$

La Figura 4.4 proporciona una representación gráfica del modo en que se construyen los tres orbitales híbridos sp^2. Recuérdese que un cambio en el signo de la función de onda atómica significa un cambio de fase. La dirección resultante de los dos orbitales híbridos más bajos en la Figura 4.4 se determina resolviendo los vectores asociados con los orbitales atómicos $2p_x$ y $2p_y$.

El modelo de la hibridación sp^2 puede utilizarse para describir el enlace σ en moléculas trigonales planas como BH_3. El estado de valencia del átomo de B es $(sp^2)^3$ (es decir, tres orbitales híbridos sp^2, cada uno con un electrón) y la equivalencia de las interacciones B–H se deduce considerando que cada interacción se forma por el solapamiento de un orbital híbrido sp^2 con el orbital atómico 1*s* de un átomo de H (Figura 4.5). Cada átomo de H contribuye con un electrón al esquema de enlace y, de esta manera, cada enlace σ B–H es una interacción localizada 2c-2e (*véase* Sección 4.2). Se puede construir un diagrama similar al de la Figura 4.3 para mostrar la formación de un estado de valencia para el átomo de B triangular plano.

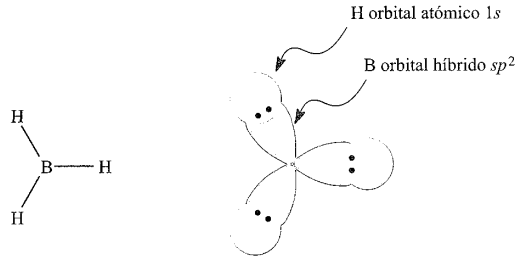


Fig. 4.5 El enlace en BH_3, triangular plano, se puede describir adecuadamente en términos de las interacciones entre un conjunto de orbitales híbridos sp^2 centrados en el átomo de B y tres orbitales atómicos 1*s* del H. Se dispone de tres pares de electrones (tres electrones del B y uno de cada H) para dar tres enlaces σ 2c-2e.

Hibridación sp^3: un esquema para especies tetraédricas y especies relacionadas

La notación sp^3 significa que un orbital atómico *s* y tres orbitales atómicos *p* se mezclan para formar un conjunto de cuatro orbitales híbridos con diferentes propiedades direccionales.

Un esquema similar a los descritos anteriormente puede obtenerse para generar cuatro orbitales híbridos sp^3 a partir de un orbital atómico 2*s* y tres orbitales atómicos 2*p*. Los orbitales híbridos sp^3 se describen con las funciones de onda normalizadas de las Ecuaciones 4.6-4.9 y se muestran gráficamente en la Figura 4.6a. Cada orbital híbrido sp^3 posee un 25% de carácter *s* y un 75% de carácter *p*; el conjunto de los cuatro orbitales equivalentes define un esqueleto tetraédrico.

$$\psi_{\text{híbrido } sp^3} = \tfrac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}) \qquad (4.6)$$

$$\psi_{\text{híbrido } sp^3} = \tfrac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) \qquad (4.7)$$

$$\psi_{\text{híbrido } sp^3} = \tfrac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) \qquad (4.8)$$

$$\psi_{\text{híbrido } sp^3} = \tfrac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}) \qquad (4.9)$$

La Figura 4.6b ilustra cómo puede relacionarse la estructura tetraédrica de CH_4 con un esqueleto molecular cúbico. Esta relación es importante ya que permite describir un tetraedro en términos de un conjunto de ejes cartesianos. En la teoría de enlace de valencia, el enlace en CH_4 puede describirse adecuadamente en términos de un estado de valencia sp^3 para el C, es decir, cuatro orbitales degenerados cada uno con un electrón. Cada orbital híbrido se solapa con el orbital atómico 1*s* de un átomo de H para generar una de las cuatro interacciones σ C-H 2c-2e, localizadas y equivalentes.

Ejemplo resuelto 4.1 Esquema de hibridación para el átomo de nitrógeno en NH_3

Utilizar la teoría RPECV para explicar la estructura de NH_3 y sugerir un esquema de hibridación aproximado para el átomo de N.

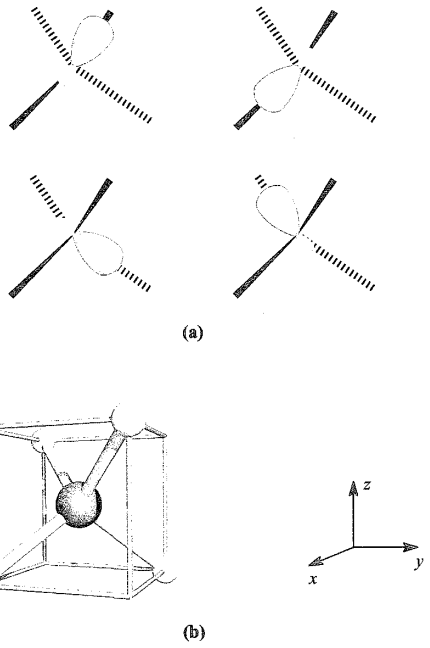
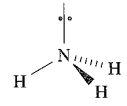


Fig. 4.6 (a) Las direcciones de los orbitales que forman un conjunto de cuatro orbitales híbridos sp^3 corresponden a una disposición tetraédrica. (b) Relación entre un tetraedro y un cubo; en CH_4, los cuatro átomos de H ocupan ángulos alternados de un cubo y éste puede relacionarse fácilmente con un conjunto de ejes cartesianos.

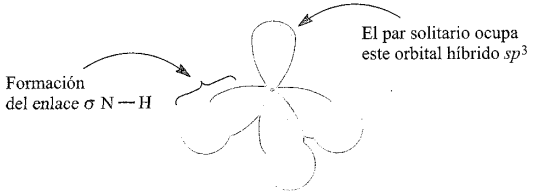
La configuración electrónica en el estado fundamental del N es $[He]2s^2 2p^3$.

Tres de los cinco electrones de valencia se utilizan para formar tres enlaces sencillos N–H, dejando un par solitario.

La estructura es piramidal-trigonal, derivada de una disposición tetraédrica de los pares de electrones:



El átomo de N tiene cuatro orbitales atómicos de valencia 2*s*, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$. Un esquema de hibridación sp^3 da una disposición tetraédrica de orbitales híbridos, adecuada para alojar los cuatro pares de electrones:



Ejercicios de autoevaluación

1. Utilizar la teoría RPECV para explicar la estructura tetraédrica de $[NH_4]^+$.

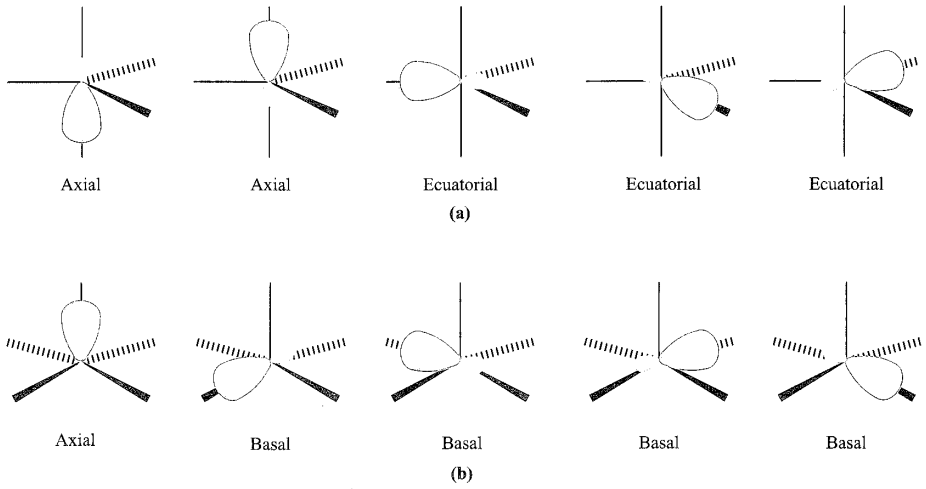


Fig. 4.7 Representación esquemática de la hibridación sp^3d. (a) La combinación de orbitales atómicos s, p_x, p_y, p_z y d_{z^2} da un conjunto de cinco orbitales híbridos sp^3d que corresponde a una disposición bipiramidal-trigonal; los orbitales híbridos axiales sp^3d están dirigidos a lo largo del eje z. (b) La combinación de orbitales atómicos s, p_x, p_y, p_z y $d_{x^2-y^2}$ da un conjunto de cinco orbitales híbridos sp^3d que corresponde a una disposición piramidal de base cuadrada; el orbital híbrido axial sp^3d está dirigido a lo largo del eje z.

2. Razonar por qué H_2O es angular pero XeF_2 es lineal.

3. Dar un esquema adecuado de hibridación para el átomo central en cada una de las siguientes especies: (a) $[NH_4]^+$; (b) H_2S; (c) BBr_3; (d) NF_3; (e) $[H_3O]^+$.
[*Respuesta* (a) sp^3; (b) sp^3; (c) sp^2; (d) sp^3; (e) sp^3]

Otros esquemas de hibridación

Para especies moleculares con estructuras que no sean lineales, triangulares planas o basadas en el tetraedro, es normal implicar orbitales d en la teoría de enlace de valencia. Veremos más adelante que éste no es necesariamente el caso en la teoría de orbitales moleculares. También veremos en los Capítulos 14 y 15 que el enlace en los denominados *compuestos hipervalentes* tales como PF_5 y SF_6 puede describirse sin acogerse al uso de orbitales d. Se debe tener precaución por tanto al utilizar esquemas de hibridación sp^nd^m en compuestos con elementos del bloque p que tienen aparentemente octetos ampliados alrededor del átomo central. Las moléculas *reales* no tienen que ajustarse a sencillas teorías de valencia ni a los esquemas sp^nd^m que se consideran en este libro. No obstante, es conveniente visualizar el enlace en las moléculas en términos de una colección de esquemas sencillos de hibridación.

La combinación de orbitales atómicos s, p_x, p_y, p_z y d_{z^2} da un conjunto de cinco orbitales híbridos sp^3d, cuya orientación mutua corresponde a una disposición de bipirámide trigonal (Figura 4.7a). Los cinco orbitales híbridos sp^3d *no* son equivalentes y se dividen en conjuntos de dos orbitales axiales y tres ecuatoriales; los lóbulos de los orbitales axiales están en el eje z.† El modelo de hibridación sp^3d puede utilizarse para describir el enlace σ en especies con número de coordinación 5 como $[Ni(CN)_5]^{3-}$ (*véase*).

El esqueleto del enlace σ en especies piramidales de base cuadrada también puede describirse en términos de un esquema de hibridación sp^3d. El cambio en la disposición espacial de los cinco orbitales híbridos al pasar de bipiramidal-trigonal a piramidal de base cuadrada, es una consecuencia de la participación de un orbital d diferente. La hibridación de orbitales atómicos s, p_x, p_y, p_z y $d_{x^2-y^2}$ da cinco orbitales híbridos que corresponden a una disposición de pirámide cuadrada (Figura 4.7b).

La hibridacioín de orbitales atómicos s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ conduce a seis orbitales atómicos híbridos sp^3d^2 dirigidos a los vértices de un octaedro. El enlace en MoF_6 puede describirse en términos de una hibridación sp^3d^2 del átomo central. Si eliminamos los componentes z de este conjunto (es decir, p_z y d_{z^2}) e hibridamos solo los orbitales atómicos s, p_x, p_y y $d_{x^2-y^2}$ el conjunto resultante de cuatro orbitales híbridos sp^2d corresponde a una disposición plano-cuadrada, por ejemplo $[PtCl_4]^{2-}$.

Cada conjunto de orbitales híbridos está asociado con una forma determinada, aunque ésta puede que no coincida con una determinada forma molecular si tienen que acomodarse también pares de electrones solitarios:

○ sp	lineal
○ sp^2	triangular plana
○ sp^3	tetraédrica
○ $sp^3d\,(d_{z^2})$	bipiramidal-trigonal
○ $sp^3d\,(d_{x^2-y^2})$	piramidal de base cuadrada
○ sp^3d^2	octaédrica
○ sp^2d	plano-cuadrada

† La elección de hacer coincidir el eje z y los lóbulos axiales es adecuada y suele hacerse convencionalmente.

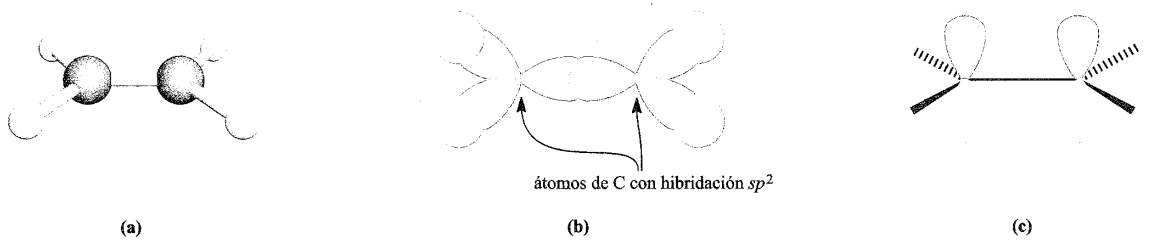


Fig. 4.8 (a) El etileno es una molécula plana con ángulos de enlace H–C–H y C–C–H cercanos a 120°. (b) El esquema de hibridación sp^2 es adecuado para describir el esqueleto de enlaces σ. (c) Esto deja un orbital atómico $2p$ en dada átomo de C; el solapamiento entre ellos origina una interacción π C–C.

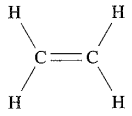
4.3 Teoría de enlace de valencia: enlace múltiple en moléculas poliatómicas

En la sección anterior hicimos hincapié en que la hibridación de algunos o todos los orbitales atómicos de valencia del átomo central en una especie XY_n, proporcionaba un esquema para describir el enlace σ X–Y. Por ejemplo, en la formación de orbitales híbridos sp, sp^2 y sp^3d, algunos orbitales atómicos p o d quedan sin hibridar y, si se da el caso, pueden participar en la formación de enlaces π. En esta sección utilizaremos los ejemplos de C_2H_4, HCN y BF_3 para ilustrar cómo se tratan los enlaces múltiples en moléculas poliatómicas dentro de la teoría EV. Antes de considerar el enlace en una molécula, debe consignarse la configuración electrónica en el estado fundamental de los átomos implicados.

C_2H_4

C [He]$2s^2 2p^2$
H $1s^1$

El eteno, C_2H_4, es una molécula plana (Figura 4.8a) con ángulos de enlace C–C–H y H–C–H de 121.3° y 117.4°, respectivamente. Así, cada C central es aproximadamente triangular plano y el esqueleto de enlaces σ en C_2H_4 puede describirse en términos de un esquema de hibridación sp^2 (Figura 4.8b). Las tres interacciones σ por átomo de C utilizan tres de los cuatro electrones de valencia, dejando un electrón que ocupa el orbital atómico $2p$ sin hibridar (perpendicular al plano que forman los tres híbridos sp^2). La interacción entre los dos orbitales atómicos $2p$ (Figura 4.8c) y el emparejamiento de los dos electrones en esos orbitales atómicos genera una interacción π C–C. El orden de enlace para el enlace C–C en C_2H_4 es por tanto 2, de acuerdo con la estructura de Lewis **4.1**. El componente π del enlace global carbono-carbono es más débil que el componente σ y de ahí que un doble enlace C=C, aunque más fuerte que un enlace sencillo C–C, no sea el doble de fuerte; los términos de entalpía del enlace C–C en C_2H_4 y C_2H_6 son 598 y 346 kJ mol^{-1} respectivamente.



(4.1)

HCN

C [He]$2s^2 2p^2$
N [He]$2s^2 2p^3$
H $1s^1$

La Figura 4.9a muestra la molécula lineal HCN, cuya estructura de Lewis (**4.2**) indica la presencia de un enlace sencillo H–C, un enlace triple C≡N y un par de electrones solitario en el N.

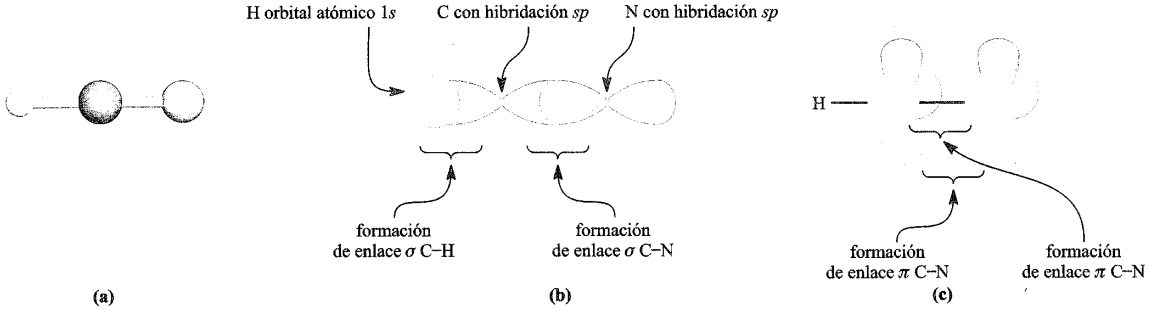
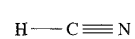
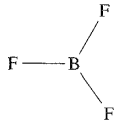


Fig. 4.9 (a) La estructura lineal de HCN; código de colores: C, gris; N, azul. (b) Se puede utilizar un esquema de hibridación sp para C y N para describir el enlace σ en HCN. (c) El carácter π en el enlace C–N se origina por el solapamiento $2p$–$2p$.

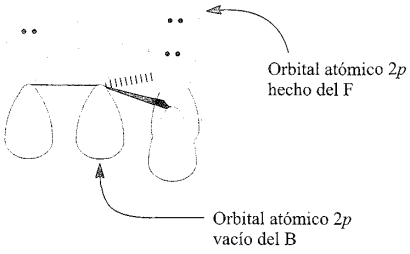


(4.2)

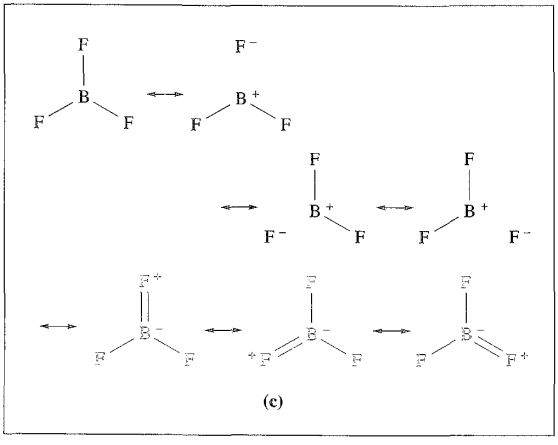
Un esquema de hibridación *sp* es adecuado tanto para el C como para el N; es consistente con la disposición lineal de los átomos alrededor del C y la colocación del par de electrones solitario del N lo más alejado posible de los electrones de enlace. La Figura 4.9b muestra el esqueleto de enlaces σ en HCN (cada región de solapamiento de orbitales está ocupada con un par de electrones) y el híbrido *sp* en el N orientado hacia el exterior que acomoda el par sin compartir. Si se define arbitrariamente el eje de la molécula HCN como el eje z, entonces después de la formación de las interacciones σ, quedan un orbital atómico $2p_x$ y un $2p_y$ en cada uno de los átomos, C y N. Cada uno de los orbitales atómicos contiene un electrón. El solapamiento entre los dos orbitales $2p_x$ y entre los dos $2p_y$ conduce a dos interacciones π (Figura 4.9c). El orden de enlace total de C–N es 3, de acuerdo con la estructura de Lewis **4.2**.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.10 (a) BF_3 posee una estructura triangular plana. (b) El solapamiento $2p$-$2p$ entre B y F conduce a la formación de una interacción π. (c) El carácter de doble enlace boro-flúor también se deduce considerando las estructuras resonantes de BF_3; solo se muestran las formas que tienen una contribución significativa.

BF_3

B [He]$2s^2 2p^1$
F [He]$2s^2 2p^5$

El trifluoruro de boro (Figura 4.10a) es una molécula trigonal plana (D_{3h}); una hibridación sp^2 es adecuada para el átomo de B. Cada una de las tres interacciones σ B-F se origina por solapamiento de un orbital híbrido sp^2 del átomo de B con, por ejemplo, un híbrido sp^2 del átomo de F. Después de la formación del esqueleto de enlaces σ, al átomo de B le queda un orbital atómico $2p$ *sin ocupar* perpendicular al plano que contiene la molécula de BF_3. Como muestra la Figura 4.10b, esto está dispuesto de forma ideal para la interacción con un orbital atómico $2p$ *lleno* de uno de los átomos de F para dar una interacción π B–F localizada. Hay que observar que los dos electrones que ocupan este orbital del enlace π provienen del átomo de F. Esta representación del enlace en BF_3 es análoga a una de las formas de resonancia mostradas en rosa en la Figura 4.10c; se necesitan las tres formas de resonancia (*véase*) para explicar la observación experimental de que los tres enlaces B–F tienen la misma longitud (131 pm).

Ejemplo resuelto 4.2 Tratamiento del enlace en $[NO_3]^-$ por enlace de valencia

(a) El ion $[NO_3]^-$ tiene simetría D_{3h}. ¿Qué dice este hecho acerca de su estructura? (b) Dibujar un conjunto de estructuras de resonancia (centrándose solo en las que contribuyan de forma significativa) para el ion nitrato. (c) Utilizar un esquema de hibridación adecuado para describir el enlace en $[NO_3]^-$.

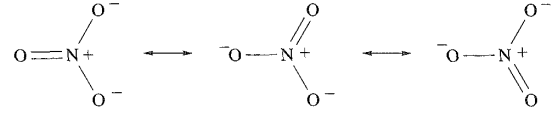
(a) Si $[NO_3]^-$ tiene simetría D_{3h}, debe ser plano, poseer ángulos de enlace O–N–O de 120° y tener longitudes de enlace N–O iguales.

(b) En primer lugar, escribir la configuración electrónica para N ($Z = 7$) y O ($Z = 8$).

N [He]$2s^2 2p^3$ O [He]$2s^2 2p^4$

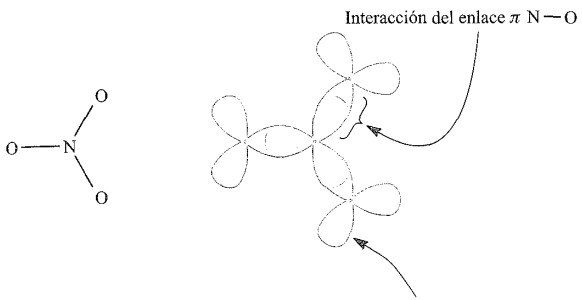
Hay un electrón adicional por la carga negativa dando un total de 24 electrones de valencia.

Se espera que tanto N como O cumplan la regla del octeto y por tanto las formas de resonancia más importantes serían:



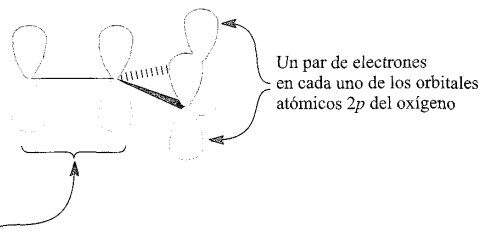
(c) Utilizando un esquema de hibridación, deberíamos terminar con una representación del enlace que corresponda a la mostrada por las estructuras.

La hibridación sp^2 en el nitrógeno central es consistente con la forma triangular plana de $[NO_3]^-$. Ahora se permite que los orbitales híbridos se solapen con los orbitales adecuados del oxígeno; la elección de una hibridación sp^2 para el átomo de O proporciona los orbitales adecuados para acomodar los pares solitarios del oxígeno. La ocupación de cada orbital enlazante con un par de electrones da tres enlaces σ N–O equivalentes:



De los 24 electrones de valencia, 18 están acomodados bien en enlaces σ, bien como pares solitarios del oxígeno.

El siguiente paso es considerar el carácter de enlace múltiple. Cada uno de los átomos de N y O tiene un orbital atómico $2p$ sin utilizar perpendicular al plano de la molécula. El solapamiento entre el orbital atómico $2p$ del nitrógeno y el orbital $2p$ de uno de los átomos de oxígeno da lugar a *un* enlace π localizado. Los seis electrones de valencia que quedan están distribuidos de la manera siguiente:



La combinación de la representación para los enlaces σ y π da un enlace doble nitrógeno-oxígeno y dos enlaces sencillos. Deben dibujarse tres de esos esquemas (con el carácter π en cada uno de los enlaces N–O) para que el esquema global esté de acuerdo con la simetría D_{3h} observada para $[NO_3]^-$.

Ejercicios de autoevaluación

1. ¿Por qué no se incluyen estructuras de resonancia con dos enlaces dobles N=O en el conjunto mostrado anteriormente para $[NO_3]^-$?
2. Utilizar un esquema de hibridación adecuado para describir el enlace en $[BO_3]^{3-}$.

4.4 Teoría de orbitales moleculares: el enfoque de orbitales del grupo ligando y su aplicación a moléculas triatómicas

A pesar de sus éxitos, la aplicación de la teoría de enlace de valencia al enlace en moléculas poliatómicas conduce a dificultades conceptuales. El método establece que los enlaces están localizados y, como consecuencia, resulta bastante tedioso crear conjuntos de estructuras de resonancia y representaciones del enlace con esquemas de hibridación, incluso para moléculas relativamente pequeñas (por ejemplo, *véase* [illegible]). Por tanto dirigiremos nuestra atención a la teoría de orbitales moleculares (TOM).

Diagramas de orbitales moleculares: de una especie diatómica a otra poliatómica

Como parte de nuestro tratamiento del enlace en especies diatómicas en la Sección 1.13, construimos diagramas de OM como los de las Figuras 1.21, 1.27 y 1.28. En cada diagrama, se representaban los orbitales atómicos de los dos átomos a los lados derecho e izquierdo del diagrama con los OM en el centro. Se dibujaban líneas de correlación que conectaban los orbitales atómicos y moleculares para producir un diagrama de fácil interpretación.

Consideremos ahora la situación para una molécula triatómica como CO_2. Los orbitales moleculares tienen contribuciones de los orbitales atómicos de los tres átomos y se nos presenta el problema de intentar dibujar un diagrama de OM en el que participen cuatro grupos de orbitales (tres de los orbitales atómicos y uno de orbitales moleculares). La descripción del enlace en CF_4 supone cinco grupos de orbitales atómicos y un grupo de orbitales moleculares, es decir, un problema de seis componentes. De forma análoga, SF_6 es un problema de ocho componentes. Es evidente que tales diagramas de OM son complicados y, probablemente, difíciles tanto de construir como de interpretar. Para salvar esta dificultad normalmente se reduce la descripción OM de una molécula poliatómica a un problema de tres componentes, método conocido como *aproximación de orbitales del grupo ligando (LGO).*

Enfoque OM al enlace en la especie lineal XH_2: correspondencia de simetría mediante inspección

Inicialmente, ilustraremos el enfoque de orbitales del grupo ligando considerando el enlace en una especie triatómica XH_2 lineal, en la cual los orbitales de valencia de X son los orbitales atómicos $2s$ y $2p$. Se orienta el esqueleto H–X–H de manera que coincida en el eje z como se muestra en la Figura 4.11. Vamos a considerar los dos orbitales atómicos $1s$ de los dos átomos de H. Cada orbital atómico $1s$ tiene dos posibles fases y cuando los *dos orbitales atómicos* $1s$ *se consideran como un grupo*, hay dos combinaciones de fase posibles. A estos orbitales se los denomina orbitales del grupo ligando (LGO) y se muestran en la parte

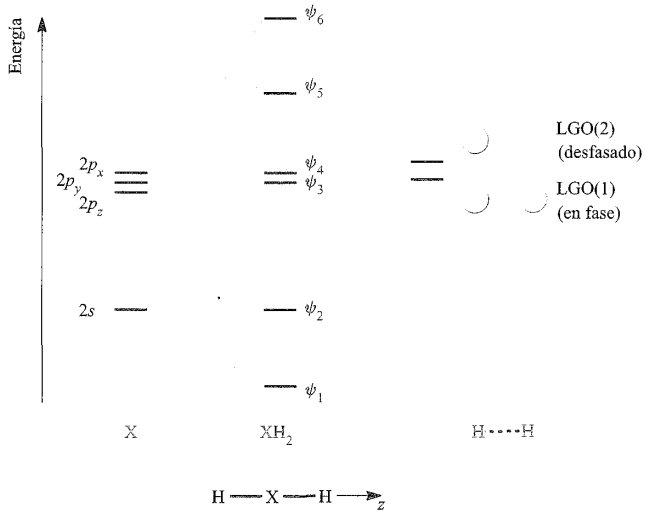


Fig. 4.11 Aplicación del enfoque de orbitales del grupo ligando (LGO) para construir un diagrama OM cualitativo para la formación de una molécula lineal XH_2 a partir de las interacciones de los orbitales de valencia de X (orbitales atómicos $2s$ y $2p$) y un fragmento H---H. Para mayor claridad, las líneas que indican la energía de los orbitales $2p$ se han dibujado separadas, aunque en realidad esos orbitales atómicos están degenerados.

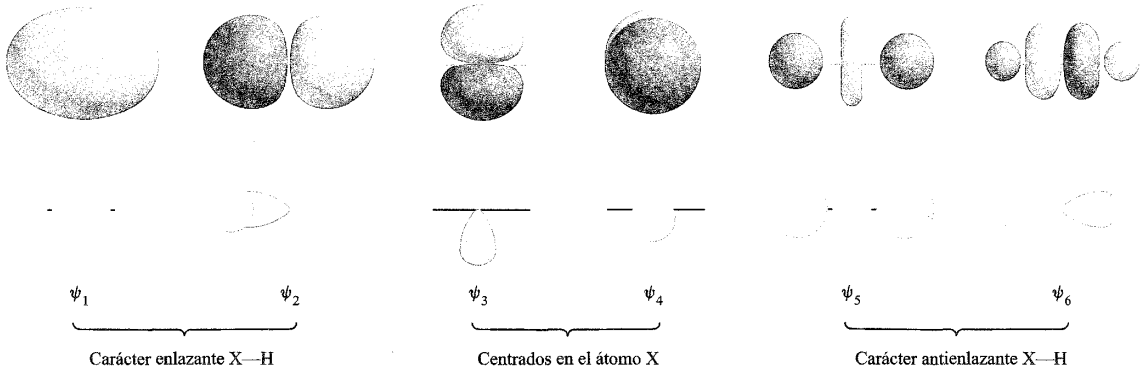


Fig. 4.12 Los diagramas inferiores son representaciones esquemáticas de los OM en la molécula lineal XH_2. La notación de las funciones de onda corresponde a la de la Figura 4.11. Los diagramas superiores son representaciones más realistas de los OM generadas por vía computacional utilizando Spartan '04, © Wavefunction Inc. 2003..

derecha de la Figura 4.11.† En efecto, estamos *transformando* la descripción del enlace en XH_2 desde una situación en la que los conjuntos básicos son los orbitales atómicos de los átomos X y H, a otra en la que los conjuntos básicos son los orbitales atómicos del átomo X y los orbitales del grupo ligando de un fragmento H---H. Este es un enfoque útil para moléculas poliatómicas.

El número de orbitales del grupo ligando formados = al número de orbitales atómicos utilizados.

Para construir un diagrama de OM para XH_2 (Figura 4.11) se consideran las interacciones de los orbitales atómicos de valencia de X con los orbitales del grupo ligando del fragmento --. El orbital del grupo ligando LGO(1) tiene la simetría correcta para interaccionar con el orbital atómico $2s$ de X, dando un OM con un carácter de enlace σ H–X–H. La simetría de LGO(2) se corresponde con la del orbital atómico $2p_z$ de X. En la Figura 4.12 se pueden comparar los OM resultantes enlazantes y antienlazantes; el diagrama de OM de la Figura 4.11 muestra las interacciones entre orbitales correspondientes. Los orbitales atómicos $2p_x$ y $2p_y$ de X son orbitales no enlazantes en XH_2. La última etapa en la construcción del diagrama de OM consiste en colocar los electrones disponibles en los OM según el principio *aufbau* (*véase*). Un resultado importante del tratamiento de OM del enlace en XH_2 es que el carácter de enlace σ en los orbi-

† En la Figura 4.11, la energía de los dos orbitales del grupo ligando está cercana porque los núcleos de H están lejos; compárese esto con la situación en la molécula H_2 (Figura 1.17). De forma análoga, en la Figura 4.17 los LGO para el fragmento H_3 forman dos conjuntos (todos en fase y el par degenerado de orbitales) pero su energía respectiva está cercana debido a la separación grande H---H.

tales ψ_1 y ψ_2 se extiende a los tres átomos, lo que indica que el carácter enlazante está *deslocalizado* en el esqueleto H–X–H. El enlace deslocalizado es un resultado general dentro de la teoría OM.

Enfoque OM al enlace en la especie lineal XH_2: utilización de la simetría molecular

El método que se acaba de describir para generar una descripción del enlace en la molécula lineal XH_2 no puede extenderse fácilmente a moléculas más grandes. Un método más riguroso consiste en empezar identificando el grupo puntual de la molécula lineal XH_2 como $D_{\infty h}$ (Figura 4.13a). Se utiliza la tabla de caracteres $D_{\infty h}$ para asignar la simetría a los orbitales del átomo X y a los orbitales del grupo ligando. A continuación se construye el diagrama de OM permitiendo las interacciones entre orbitales de la misma simetría. *Solo están permitidos los orbitales del grupo ligando que se puedan clasificar en el grupo puntual de la molécula completa.*

Lamentablemente, aunque una molécula lineal XH_2 tiene una estructura sencilla, la tabla de caracteres para $D_{\infty h}$ no lo es. Por lo tanto, parece que este ejemplo no es bueno para iniciar la utilización de la teoría de grupos en el análisis de orbitales. Podemos, sin embargo, establecer una analogía entre la simetría de los orbitales en la molécula lineal XH_2 y en las especies diatómicas homonucleares (también $D_{\infty h}$). La Figura 4.13b es una repetición de la Figura 4.11 pero ahora se proporciona la simetría de los orbitales del átomo X y la de los dos orbitales del grupo ligando. Compárense estos indicadores de simetría con los de las Figuras 1.19 y 1.20. La construcción del diagrama de OM de la Figura 4.13b se deduce permitiendo las interacciones (enlazantes y antienlazantes) entre orbitales del átomo X y orbitales del grupo ligando con los mismos indicadores de simetría.

Una molécula triatómica angular: H_2O

La molécula H_2O tiene simetría C_{2v} (Figura 3.3); vamos a mostrar a continuación cómo utilizar esta información para desarrollar una representación OM del enlace en H_2O. Parte de la tabla de caracteres para C_{2v} es la siguiente:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	−1	−1
B_1	1	−1	1	−1
B_2	1	−1	−1	1

La inclusión de los términos xz e yz en las dos últimas columnas de la tabla de caracteres especifica que la molécula H_2O se supone que está en el plano yz, es decir, el eje z coincide con el eje principal (Figura 4.14). La tabla de caracteres tiene varios rasgos importantes.

- Los indicadores de la primera columna (debajo del símbolo del grupo puntual) especifican el tipo de simetría de los orbitales permitido dentro del grupo puntual determinado.
- Los números de la columna encabezada por E (el operador identidad) indican la degeneración de cada tipo de orbital; en el grupo puntual C_{2v}, todos los orbitales tienen degeneración 1, es decir, no están degenerados.
- Cada fila de números correspondientes a un indicador de simetría dado señala cómo se comporta un orbital determinado cuando se le aplica cada una de las operaciones de simetría. El número 1 significa que el orbital no cambia con la operación, −1 significa que el orbital cambia de signo y 0 significa que el orbital cambia de alguna otra forma.

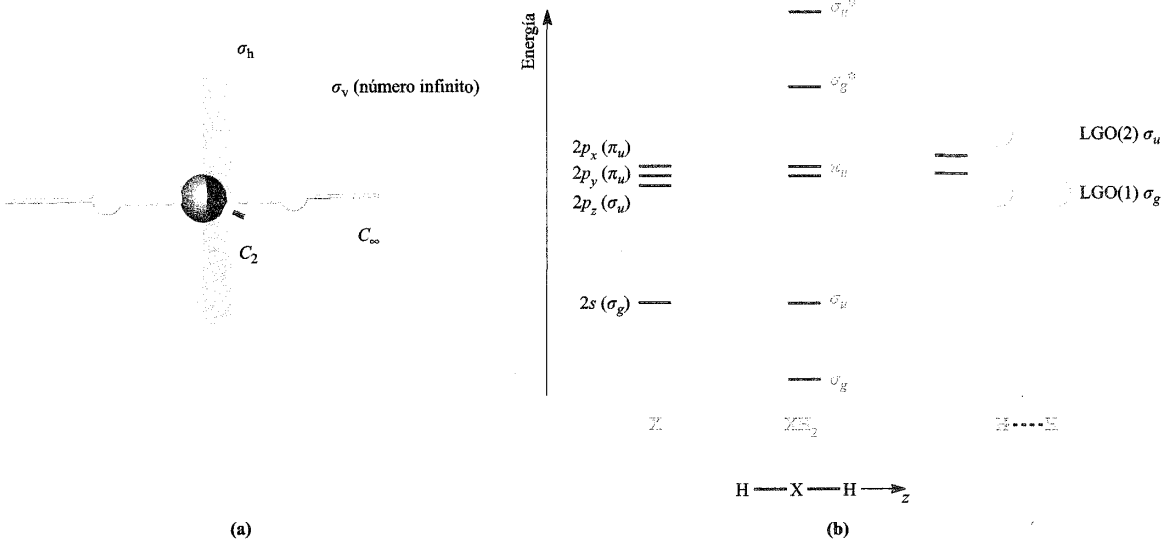


Fig. 4.13 (a) Una molécula lineal XH_2 pertenece al grupo puntual $D_{\infty h}$. Se muestran algunas operaciones de simetría; el átomo X está en un centro de simetría (centro de inversión). (b) Diagrama OM cualitativo para la formación de XH_2 lineal a partir del átomo X y dos átomos H.

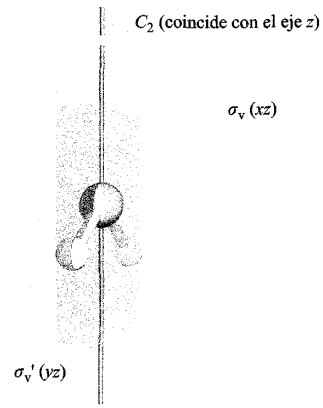


Fig. 4.14 La molécula H_2O posee un eje C_2 y dos planos σ_v y pertenece al grupo puntual C_{2v}.

Para ilustrar su utilización vamos a considerar el orbital atómico 2*s* del átomo de O *del agua*:

Orbital atómico 2*s* del oxígeno

Se aplica cada una de las operaciones de simetría del grupo puntual C_{2v}. Aplicar el operador E deja inalterado el orbital atómico 2*s*; la rotación alrededor del eje C_2 deja inalterado el orbital atómico; las reflexiones en los planos σ_v y σ_v' dejan inalterado el orbital atómico 2*s*. Estos resultados corresponden a la siguiente columna de caracteres:

E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
1	1	1	1

y esto se ajusta a los del tipo de simetría A_1 en la tabla de caracteres para C_{2v}. Por tanto, el orbital atómico 2*s* del átomo de oxígeno *del agua* se marca como orbital a_1. (Las letras minúsculas se utilizan para la notación del orbital y las mayúsculas para el tipo de simetría de la tabla de caracteres). Se hace lo mismo con cada orbital atómico del átomo de O. El orbital $2p_x$ del oxígeno queda inalterado por el operador E y por la reflexión en el plano $\sigma_v(xz)$. La rotación alrededor del eje C_2 y la reflexión en el plano $\sigma_v'(yz)$ invierten la fase del orbital $2p_x$. Esto se resume de la siguiente manera:

E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
1	−1	1	−1

Esto se ajusta a la fila de caracteres del tipo de simetría B_1 de la tabla de caracteres para C_{2v} y, por tanto, el orbital $2p_x$ posee simetría b_1. El orbital $2p_y$ queda inalterado por el operador E y por la reflexión en el plano $\sigma_v'(yz)$, pero la rotación alrededor del eje C_2 y la reflexión en el plano $\sigma_v(xz)$ invierten la fase del orbital. Esto se resume en la siguiente fila de caracteres:

E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
1	−1	−1	1

Esto corresponde al tipo de simetría B_2 de la tabla de caracteres para C_{2v} y el orbital $2p_y$ se denota b_2. El orbital $2p_z$ queda inalterado por el operador E, por la reflexión en cualquiera de los dos planos $\sigma_v(xz)$ y $\sigma_v'(yz)$ así como por la rotación alrededor del eje C_2. Como el orbital 2*s*, el orbital $2p_z$ tiene por tanto simetría a_1.

El siguiente paso consiste en resolver la naturaleza de los orbitales del grupo ligando H---H permitidos en el grupo puntual C_{2v}. Como empezamos con *dos* orbitales 1*s* del H, solo pueden construirse *dos* LGO. La simetría de estos LGO se deduce de la siguiente manera. Mirando la Figura 4.14 podemos ver qué les pasa a cada uno de los dos orbitales 1*s* del H cuando se lleva a cabo cada una de las operaciones de simetría: los dos orbitales 1*s* permanecen inalterados por el operador E y por reflexión en el plano $\sigma_v'(yz)$, pero ambos están afectados por la rotación alrededor del eje C_2 y por reflexión en el plano $\sigma_v(xz)$. Esta información se resume en la siguiente fila de caracteres:

E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
2	0	0	2

en la cual un «2» muestra que «dos orbitales quedan inalterados por la operación» y un «0» significa que «ningún orbital queda inalterado por la operación». A continuación se han de observar dos hechos: (i) se pueden construir solo *dos* orbitales del grupo ligando y (ii) la simetría de cada LGO debe corresponder a uno de los tipos de simetría de la tabla de caracteres. Ahora se compara la fila de caracteres anterior con la *suma de dos filas de caracteres* de la tabla de caracteres para C_{2v}. Se encuentra una correspondencia con la suma de caracteres para las representaciones A_1 y B_2. En consecuencia, podemos deducir que los dos LGO deben poseer simetría a_1 y b_2, respectivamente. En este caso, es relativamente sencillo utilizar los indicadores de simetría a_1 y b_2 para dibujar los LGO mostrados en la Figura 4.15, es decir, el orbital a_1 corresponde a una combinación en fase de los orbitales 1*s* del H, mientras que el orbital b_2 es la combinación desfasada de los orbitales 1*s* del H. Sin embargo, una vez conocida su simetría, el método riguroso para determinar la naturaleza de los orbitales es el siguiente.

Designemos los dos orbitales 1*s* del H de la Figura 4.14 como ψ_1 y ψ_2. Ahora comprobamos el efecto de cada una de las operaciones de simetría del grupo puntual C_{2v} en ψ_1. El operador E y la reflexión en el plano $\sigma_v'(yz)$ (Figura 4.14) dejan ψ_1 inalterada, pero la rotación alrededor del eje C_2 y la reflexión en el plano $\sigma_v(xz)$ transforman tanto ψ_1 como ψ_2. Los resultados se dan como una fila de caracteres:

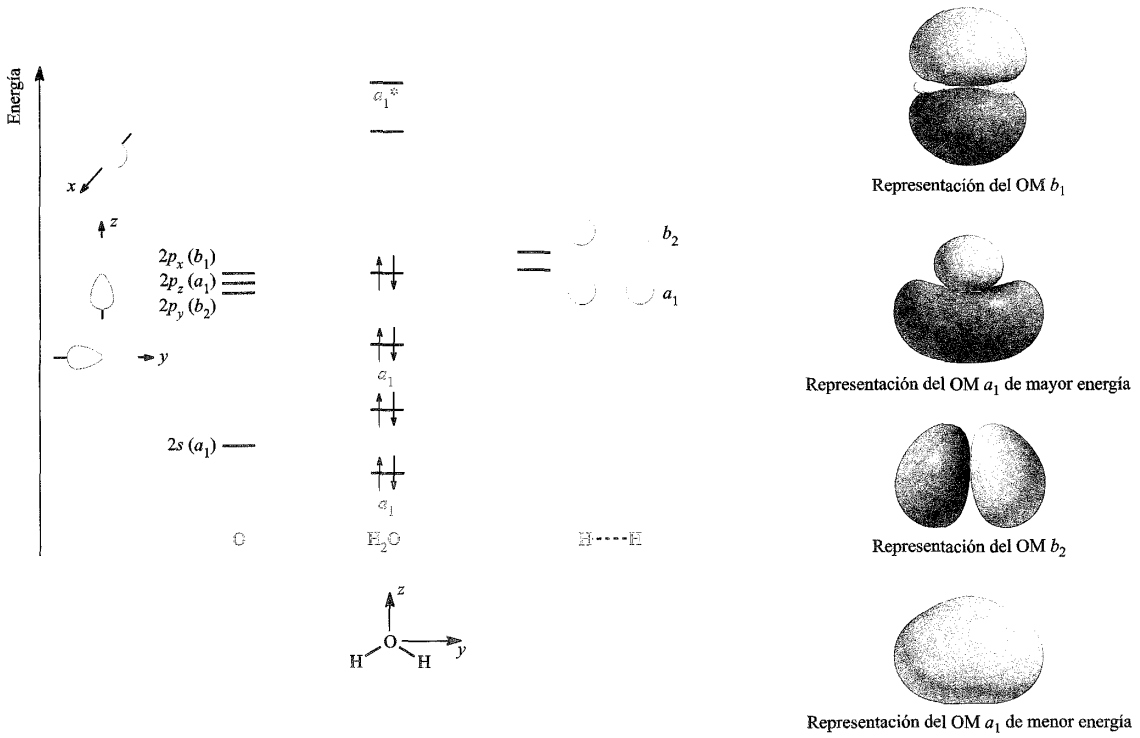


Fig. 4.15 Diagrama OM cualitativo para la formación de H_2O utilizando el enfoque de orbitales del grupo ligando. Los dos átomos de H del fragmento H_2 están fuera de alcance entre sí para el enlace; sus posiciones son análogas a las que tienen en el H_2O. Para mayor claridad, las líneas que indican la energía de los orbitales $2p$ del oxígeno se han dibujado separadas, a pesar de estar degenerados. La representación de los OM ocupados se muestra en la parte derecha de la figura. Para los OM a_1 y b_2, la molécula de H_2O está en el plano del papel; para el OM b_1, el plano que contiene la molécula es perpendicular al plano del papel.

E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
ψ_1	ψ_2	ψ_2	ψ_1

Para determinar la composición del LGO a_1 del fragmento H---H en H_2O, se multiplica cada uno de los caracteres de la fila anterior por el correspondiente carácter de la representación A_1 de la tabla de caracteres para C_{2v}, es decir:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
A_1	1	1	1	1

El resultado de la multiplicación se muestra en la Ecuación 4.10 y proporciona la función de onda sin normalizar para el orbital a_1.

$$\psi(a_1) = (1 \times \psi_1) + (1 \times \psi_2) + (1 \times \psi_2) + (1 \times \psi_1)$$
$$= 2\psi_1 + 2\psi_2 \qquad (4.10)$$

Podemos simplificar dividiendo por 2 y, después de la normalización (*véase*), se obtiene la ecuación final para la función de onda (Ecuación 4.11).

$$\psi(a_1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2) \quad \textit{combinación en fase} \qquad (4.11)$$

De manera análoga, utilizando la representación B_2 de la tabla de caracteres para C_{2v}, podemos escribir la Ecuación 4.12. La Ecuación 4.13 da la ecuación para la función de onda normalizada.

$$\psi(b_2) = (1 \times \psi_1) - (1 \times \psi_2) - (1 \times \psi_2) + (1 \times \psi_1)$$
$$= 2\psi_1 - 2\psi_2 \qquad (4.12)$$

$$\psi(b_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2) \quad \textit{combinación desfasada} \qquad (4.13)$$

El diagrama OM de la Figura 4.15 se construye de la manera siguiente. Cada uno de los orbitales $2s$ y $2p_z$ del átomo de O posee la simetría correcta (a_1) para interaccionar con el orbital a_1 del fragmento H---H. Esta interacción de orbitales debe conducir a *tres* OM: dos OM enlazantes con simetría a_1 y un OM antienlazante (a_1^*). Por razones de simetría, el OM de menor energía a_1 podría incluir también carácter $2p_z$, pero el carácter $2s$ domina debido a la separación de energía entre los orbitales atómicos $2s$ y $2p_z$. La interacción entre el orbital atómico $2p_y$ y el LGO con simetría b_2 conduce a dos OM que poseen carácter

enlazante y antienlazante H–O–H respectivamente. El orbital $2p_x$ del oxígeno tiene simetría b_1 y no hay correspondencia de simetría con un orbital del grupo ligando. Así, el orbital atómico $2p_x$ del oxígeno es no enlazante en el H_2O.

Los ocho electrones de valencia del H_2O ocupan los OM según el principio *aufbau* y esto da lugar a dos OM ocupados de enlace H–O–H y dos OM ocupados con carácter fundamentalmente de oxígeno. (Para entender esto del todo, *véase* al final del capítulo.) Aunque este modelo de enlace para el H_2O es aproximado, es adecuado *cualitativamente* para la mayor parte de descripciones.

4.5 Teoría de orbitales moleculares aplicada a las moléculas poliatómicas BH_3, NH_3 y CH_4

Comenzaremos esta sección considerando el enlace en BH_3 y NH_3. En las dos moléculas el enlace supone interacciones σ, pero mientras BH_3 tiene simetría D_{3h}, NH_3 pertenece al grupo puntual C_{3v}.

BH_3

Aunque la molécula dimerice con facilidad, se ha logrado esclarecer la existencia de BH_3 en fase gaseosa. En la se describe el enlace en B_2H_6. La molécula BH_3 pertenece al grupo puntual D_{3h}. Considerando las interacciones de orbitales entre los orbitales atómicos del átomo de B y los LGO de un fragmento adecuado H_3, se puede establecer un esquema de enlace molecular. Comenzaremos por elegir un conjunto de ejes adecuado; el eje z coincide con el eje C_3 de BH_3 y todos los átomos están en el plano xy. Parte de la tabla de caracteres para D_{3h} se muestra en la Tabla 4.1. Utilizando el mismo método que para los orbitales del átomo de O en H_2O, podemos asignar indicadores de simetría a los orbitales del átomo de B en BH_3:

- el orbital $2s$ tiene simetría a_1';
- el orbital $2p_z$ tiene simetría a_2'';
- los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ están degenerados y el conjunto de orbitales tiene simetría e'.

A continuación se tiene en cuenta la naturaleza de los tres orbitales del grupo ligando que se forman por combinación lineal de

Tabla 4.1 Parte de la tabla de caracteres para D_{3h}; la tabla completa se da en el Apéndice 3.

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	δ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
A_1'	1	1	1	1	1	1
A_2'	1	1	−1	1	1	−1
E'	2	−1	0	2	−1	0
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1
E''	2	−1	0	−2	1	0

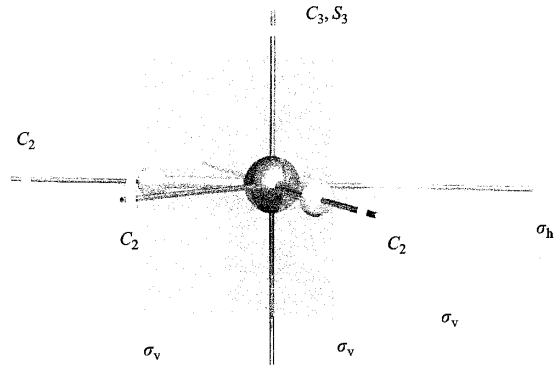


Fig. 4.16 La molécula BH_3 tiene simetría D_{3h}.

los tres orbitales $1s$ de H. Con referencia al fragmento H_3 de BH_3, se resuelve cuántos orbitales $1s$ del H quedan *inalterados* por cada operación de simetría en el grupo puntual D_{3h} (Figura 4.16). El resultado se representa en la siguiente fila de caracteres:

E	C_3	C_2	σ_h	S_3	σ_v
3	0	1	3	0	1

Esta misma fila de caracteres puede obtenerse sumando las filas de caracteres para las representaciones A_1' y E' de la tabla de caracteres para D_{3h}. Así, los tres LGO tienen simetría a_1' y e'; hay que recordar que la notación e designa un conjunto de orbitales doblemente degenerado. Ahora hay que determinar la función de onda para cada LGO. Designemos los tres orbitales $1s$ del H del fragmento H_3 de BH_3 como ψ_1, ψ_2 y ψ_3. El siguiente paso es ver cómo está afectada ψ_1 por cada operación de simetría del grupo puntual D_{3h} (Figura 4.16). Por ejemplo, la operación C_3 transforma ψ_1 en ψ_2; la operación C_3^2 transforma ψ_1 en ψ_3 y las tres operaciones C_2 dejan ψ_1 inalterada, transforman ψ_1 en ψ_2 y transforman ψ_1 en ψ_3, respectivamente. La siguiente fila de caracteres da el resultado completo:

E	C_3	C_3^2	$C_2(1)$	$C_2(2)$	$C_2(3)$	σ_h'	S_3
ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_1	ψ_3	ψ_2	ψ_1	ψ_2

S_3^2	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(2)$
ψ_3	ψ_1	ψ_3	ψ_2

La función de onda sin normalizar (Ecuación 4.14) para el orbital del grupo ligando a_1' se obtiene multiplicando cada carácter de la fila anterior por el carácter correspondiente para la representación A_1' en la tabla caracteres para D_{3h}. Después de simplificar (se divide por 4) y normalizar, la función de onda se puede escribir en la forma de la Ecuación 4.15 y puede describirse de

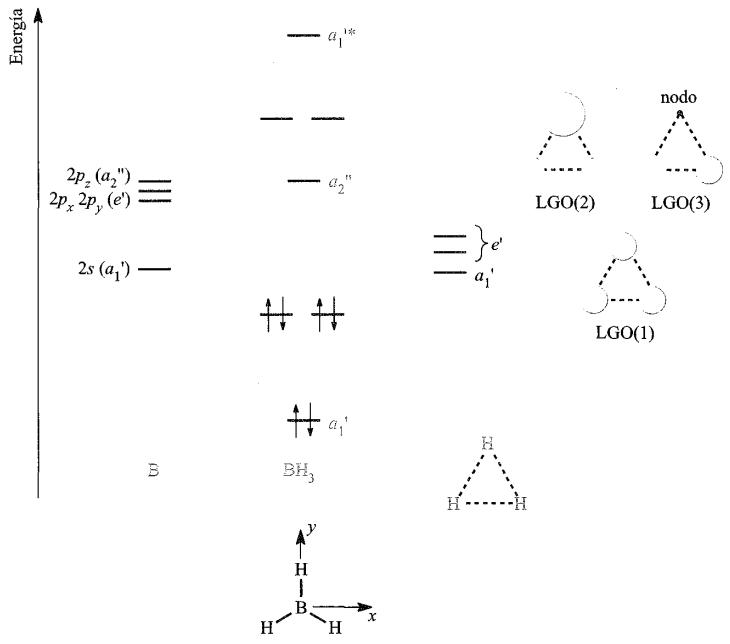


Fig. 4.17 Diagrama cualitativo OM para la formación de BH_3 utilizando el método de orbitales del grupo ligando. Los tres átomos de H del fragmento H_3 están fuera de alcance entre sí para el enlace; sus posiciones son análogas a las que tienen en la molécula BH_3. Los orbitales LGO(2) y LGO(3) forman un par degenerado (simetría e') aunque, para mayor claridad, las líneas que señalan la energía de sus orbitales se dibujan separadas; lo mismo para los tres orbitales atómicos del boro. [: ¿dónde están los planos nodales de LGO(2) y LGO(3)?]

forma esquemática como una combinación en fase de los orbitales 1*s* mostrados como LGO(1) en la Figura 4.17.

$$\psi(a_1') = \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_1 + \psi_3 + \psi_2 + \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_1 + \psi_3 + \psi_2$$
$$= 4\psi_1 + 4\psi_2 + 4\psi_3 \qquad (4.14)$$

$$\psi(a_1') = \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3) \qquad (4.15)$$

Un procedimiento similar puede utilizarse para deducir que la Ecuación 4.16 describe la función de onda normalizada para uno de los orbitales degenerados e'. Esquemáticamente, se representa como LGO(2) en la Figura 4.17; el orbital contiene un plano nodal.

$$\psi(e')_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\psi_1 - \psi_2 - \psi_3) \qquad (4.16)$$

Cada orbital e' debe contener un plano nodal y los planos de los dos orbitales son perpendiculares entre sí. De esta forma, podemos escribir la Ecuación 4.17 para describir el segundo orbital e'; el plano nodal pasa por el átomo H(1) y el orbital 1*s* de ese átomo *no contribuye* al LGO. Esto se representa como LGO(3) en la Figura 4.17.

$$\psi(e')_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 - \psi_3) \qquad (4.17)$$

A continuación puede construirse el diagrama OM para BH_3 dejando que interaccionen los orbitales con la misma simetría. El orbital $2p_z$ del átomo de B tiene simetría a_2'' y no puede encontrarse correspondencia de simetría con un LGO del fragmento H_3. Así, orbital $2p_z$ es no enlazante en BH_3. El método OM describe el enlace en BH_3 en términos de tres MO de simetrías a_1' y e'. El orbital a_1 posee carácter de enlace s que está *deslocalizado en los cuatro átomos*. Los orbitales e' también tienen carácter deslocalizado y el enlace en BH_3 se describe considerando una *combinación de los tres OM enlazantes*.

NH_3

La molécula de NH_3 tiene simetría C_{3v} (Figura 4.18) y puede obtenerse un esquema de enlace considerando la interacción entre los orbitales atómicos del átomo de N y los orbitales del grupo ligando de un fragmento H_3 adecuado. Un conjunto de ejes apropiado hace que el eje z coincida con el eje C_3 de NH_3 (*véase*); los ejes x e y están dirigidos como se muestra en la Figura 4.19. La Tabla 4.2 muestra parte de la tabla de caracteres para C_{3v}. Comprobando cómo afecta cada operación de simetría a cada uno de los orbitales del átomo de N en NH_3, se asignan las simetrías de los orbitales de la siguiente manera:

- los orbitales 2*s* y $2p_z$ tienen simetría a_1;
- los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ están degenerados y el conjunto de orbitales tiene simetría *e*.

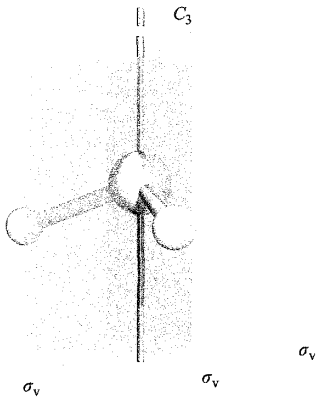


Fig. 4.18 La molécula NH_3 tiene simetría C_{3v}.

Para determinar la naturaleza de los orbitales del grupo ligando, se considera cuántos orbitales 1*s* del H quedan *inalterados* por cada operación de simetría en el grupo puntual C_{3v} (Figura 4.18). El resultado se representa en la fila de caracteres:

E	C_3	σ_v
3	0	1

De ahí se deduce que los tres orbitales del grupo ligando tienen simetría a_1 y e. Aunque los indicadores de simetría de los LGO

Tabla 4.2 Parte de la tabla de caracteres para C_{3v}; la tabla completa se da en el Apéndice 3.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	−1
E	2	−1	0

de los fragmentos H_3 en NH_3 y BH_3 son distintos porque las moléculas pertenecen a diferentes grupos puntuales, las funciones de onda normalizadas para los LGO son iguales (Ecuaciones 4.15-4.17). En la Figura 4.19 se muestran representaciones esquemáticas de los LGO.

Ejercicios de autoevaluación

1. Proporcionar una explicación completa de cómo se obtiene la simetría de los LGO del fragmento H_3 en NH_3.
2. Siguiendo el mismo procedimiento que para BH_3, obtener las ecuaciones para las funciones de onda normalizadas que describen los LGO mostrados esquemáticamente en la Figura 4.19.

El diagrama cualitativo OM mostrado en la Figura 4.19 se construye permitiendo que interaccionen orbitales de la misma simetría. Como los orbitales 2*s* y $2p_z$ del nitrógeno tienen sime-

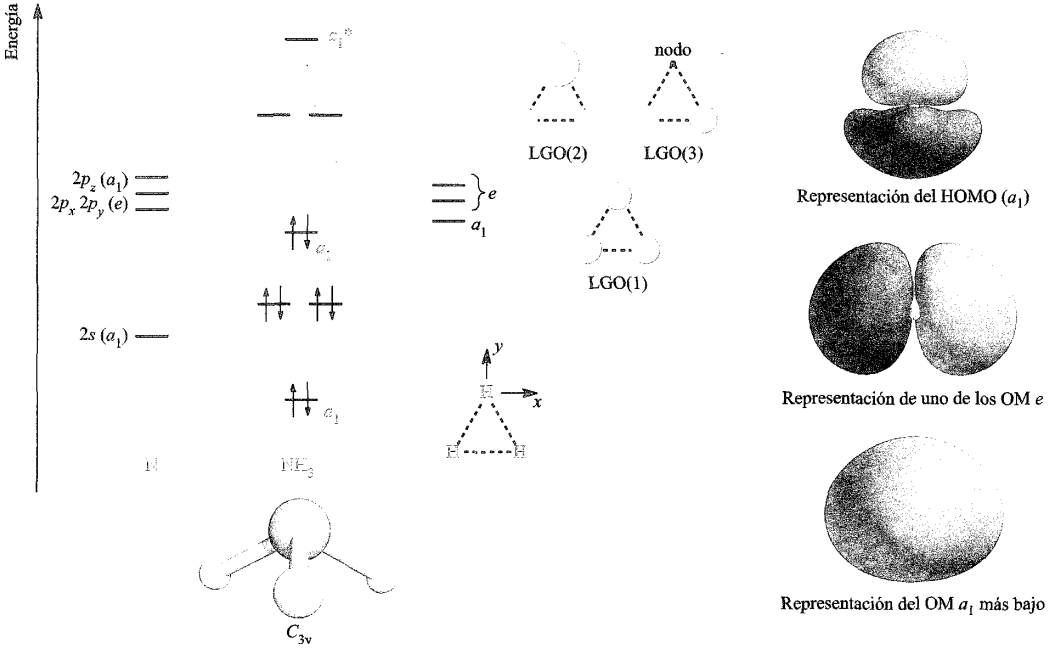


Fig. 4.19 Diagrama cualitativo OM para la formación de NH_3 utilizando el enfoque de orbitales del grupo ligando. Para mayor claridad, las líneas que señalan la energía de orbitales degenerados se dibujan separadas. Los diagramas de la derecha muestran representaciones de tres de los OM ocupados; la orientación de la molécula NH_3 en cada diagrama es la misma que la de la estructura al final de la figura.

tría a_1, ambos pueden interaccionar con el LGO a_1. Esto conduce a tres orbitales moleculares a_1. Por razones de simetría, el OM a_1 de menor energía también podría tener carácter $2p_z$ de N, pero la separación de energía de los orbitales atómicos $2s$ y $2p$ es tal que predomina el carácter $2s$. Esta situación es análoga a la descrita anteriormente para H_2O. Una vez construido el diagrama OM, los ocho electrones de valencia se colocan en los OM según el principio *aufbau*. Los caracteres de tres de los orbitales ocupados se muestran en la parte derecha de la Figura 4.19. El orbital de menor energía (a_1) tiene carácter de enlace N–H deslocalizado. El OM ocupado más elevado (HOMO) tiene algo de carácter de enlace N–H, pero retiene un lóbulo del orbital hacia fuera; este OM a_1 es esencialmente el par solitario del nitrógeno.

Ejercicios de autoevaluación

Enumerar las diferencias entre los diagramas OM para BH_3 y NH_3 mostrados en las Figuras 4.17 y 4.19. Explicar por qué tienen lugar estas diferencias. Explicar en particular por qué el orbital $2p_z$ del átomo central es no enlazante en BH_3 pero puede interaccionar con los LGO del fragmento H_3 en NH_3.

CH_4

La molécula de CH_4 tiene simetría T_d. La relación entre un tetraedro y un cubo que se ilustró en la Figura 4.6, se ve formalmente por el hecho de que el grupo puntual T_d pertenece a la familia de *grupo puntual cúbico*. Esta familia incluye los grupos puntuales T_d y O_h. La Tabla 4.3 muestra parte de la tabla de caracteres para T_d. Los ejes C_3 en CH_4 coinciden con los enlaces C–H y los ejes C_2 y S_4 coinciden con los ejes x, y y z definidos en la Figura 4.6. En la simetría T_d, los orbitales del átomo de C en CH_4 (Figura 4.20a) se clasifican de la manera siguiente:

Tabla 4.3 Parte de la tabla de caracteres para T_d; la tabla completa se da en el Apéndice 3.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	−1	−1
E	2	−1	2	0	0
T_1	3	0	−1	1	−1
T_2	3	0	−1	−1	1

- el orbital $2s$ tiene simetría a_1;
- los orbitales $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ están degenerados y el conjunto de orbitales tiene simetría t_2.

Para construir los LGO del fragmento H_4 de CH_4 se empieza por resolver el número de orbitales $1s$ del H que quedan *inalterados* por cada operación de simetría en el grupo puntual T_d. El resultado se resume en la fila de caracteres:

E	C_3	C_2	S_4	σ_d
4	1	0	0	2

Esta misma fila de caracteres se obtiene sumando las filas de caracteres para las representaciones A_1 y T_2 de la tabla de caracteres para T_d (Tabla 4.3). Los cuatro orbitales del grupo ligando

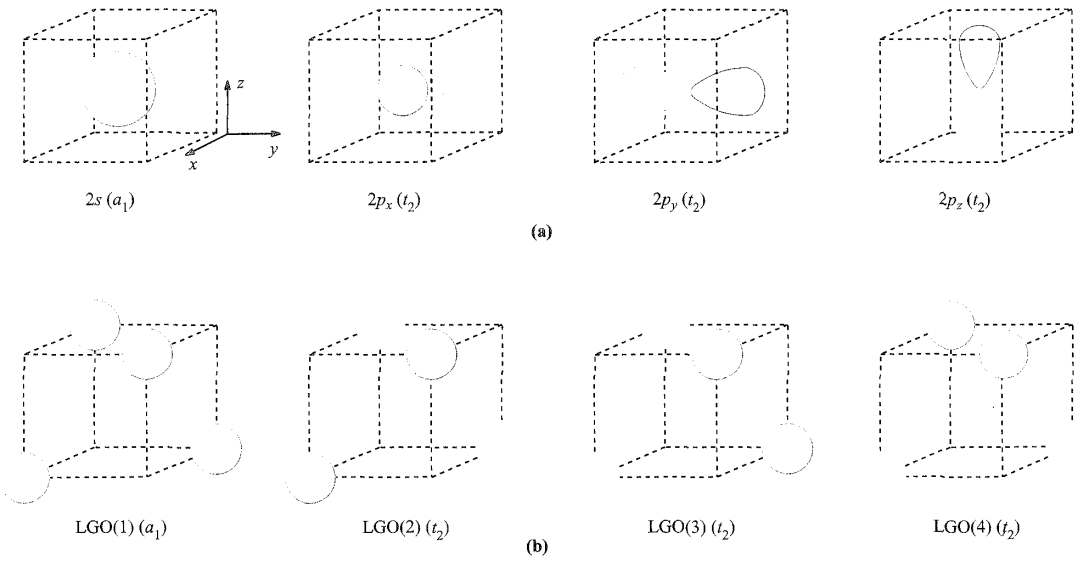


Fig. 4.20 El enfoque de orbitales del grupo ligando aplicado al enlace en CH_4. (a) Los orbitales atómicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ del carbono. (b) Los cuatro orbitales atómicos $1s$ del hidrógeno se combinan para generar cuatro orbitales del grupo ligando (LGO).

tienen, por tanto, simetría a_1 y t_2; la notación t designa un conjunto de orbitales triplemente degenerado. Las funciones de onda normalizadas para estos LGO se dan en las Ecuaciones 4.18-4.21.

$$\psi(a_1) = \tfrac{1}{2}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4) \quad (4.18)$$

$$\psi(t_2)_1 = \tfrac{1}{2}(\psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4) \quad (4.19)$$

$$\psi(t_1)_2 = \tfrac{1}{2}(\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - \psi_4) \quad (4.20)$$

$$\psi(t_2)_3 = \tfrac{1}{2}(\psi_1 - \psi_2 - \psi_3 + \psi_4) \quad (4.21)$$

Estos cuatro LGO se muestran de forma esquemática en la Figura 4.20b. Comparando las Figuras 4.20a y 4.20b, la simetría de los cuatro orbitales del grupo ligando puede hacerse corresponder fácilmente con la de los orbitales atómicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ del átomo de C. Esto permite construir un diagrama OM cualitativo (Figura 4.21) en el cual las interacciones entre los orbitales atómicos del carbono y los orbitales del grupo ligando del fragmento H_4 conducen a cuatro OM con carácter de enlace σ deslocalizado y cuatro OM antienlazantes.

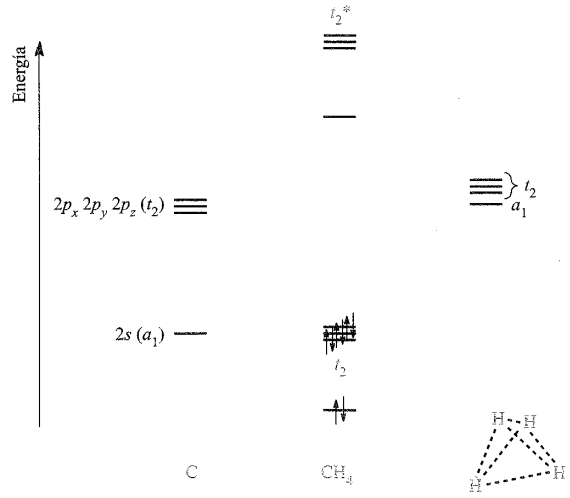


Fig. 4.21 Un diagrama OM cualitativo para la formación de CH_4 a partir del conjunto básico de orbitales mostrado en la Figura 4.20.

Comparación de los modelos de enlace OM y EV

Al considerar cómo puede utilizarse la teoría de enlace de valencia para describir el enlace en BH_3, CH_4 y NH_3, utilizamos esquemas de hibridación adecuados de tal manera que los enlaces conocidos como estructuralmente equivalentes, lo fuesen en el esquema de enlace. Un orbital híbrido contribuye a cada enlace *localizado* X-H (X = B, C o N). Por otra parte, los resultados de la teoría OM indican que el carácter del enlace es *deslocalizado*. Además, en BH_3, CH_4 y NH_3 hay dos *tipos* diferentes de OM enlazantes: un único OM que implica el orbital atómico $2s$ del átomo central y un conjunto de dos (en BH_3 y NH_3) o tres (en CH_4) OM degenerados que implica los orbitales atómicos $2p$ del átomo central. La confirmación del orden de estos OM se deduce de la espectroscopía fotoelectrónica (*véase*). ¿Cómo pueden explicar los resultados de la teoría OM la equivalencia observada experimentalmente de los enlaces X–H en una molécula determinada?

Como se ha mencionado ya, es esencial comprender que, en la teoría OM, el enlace en una molécula se describe combinando los caracteres de *todos* los OM ocupados con carácter enlazante. Tomemos CH_4 como ejemplo. El orbital a_1 (Figura 4.21) tiene simetría esférica y proporciona el mismo carácter enlazante a las cuatro interacciones C–H. Los orbitales t_2 deben considerarse como un conjunto y no como orbitales individuales. Considerados juntos, este grupo de orbitales proporciona una representa-

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 4.1 Espectroscopía fotoelectrónica (PES)

La energía de los orbitales atómicos *ocupados* y de los orbitales moleculares se puede estudiar por medio de la *espectroscopía fotoelectrónica* (PES). En un experimento de PES, se irradia un átomo o una molécula con radiación electromagnética de energía E lo que provoca la expulsión de electrones del sistema. Cada electrón posee una *energía de enlace* característica y, para ser expulsado, debe absorber una cantidad de energía igual o superior a su energía de enlace. La energía de un electrón expulsado es la que tiene en exceso respecto a la energía de enlace, suponiendo que E es mayor que la energía de enlace.

Exceso de energía del electrón = E − (energía de enlace del electrón)

Ya que el exceso de energía puede medirse y E es conocida, puede determinarse la energía de enlace. El *teorema de Koopmans* relaciona la energía de enlace del electrón con la energía del orbital atómico o molecular en el que reside. Esta relación permite utilizar la espectroscopía fotoelectrónica para estimar la energía de orbitales ocupados y, de esta manera, obtener información sobre el orden de los orbitales de una especie atómica o molecular determinada.

Bibliografía adicional

R. L. DeKock and H. B. Gray (1980) *Chemical Structure and Bonding*, Benjamin/Cummings, Menlo Park–Incluye una explicación más detallada de la aplicación de PES.

ción de cuatro interacciones de enlace C–H equivalentes y, por tanto, la representación total es la de equivalencia de los enlaces C–H.

4.6 Teoría de orbitales moleculares: el análisis del enlace pronto se vuelve complicado

En esta sección vamos a considerar el enlace en BF_3 utilizando el enfoque de orbitales del grupo ligando. Aunque BF_3 es una molécula bastante sencilla, la discusión que sigue demuestra la complejidad del tratamiento cuando el conjunto básico de orbitales atómicos de cada átomo contiene tanto orbitales *s* como *p*. La molécula BF_3 tiene simetría D_{3h}. El eje *z* se define de manera que coincida con el eje C_3 y la molécula BF_3 está en el plano *xy* (Figura 4.22). Como en BH_3, a los orbitales atómicos del átomo de B en BF_3 se les asignan las siguientes simetrías:

- el orbital $2s$ tiene simetría a_1';
- el orbital $2p_z$ tiene simetría a_1'';
- los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ están degenerados y el conjunto de orbitales tiene simetría e'.

Los orbitales del grupo ligando que implican los orbitales $2s$ del F en BF_3 y que tienen simetría a_1' y e' pueden obtenerse de la misma forma que los correspondientes al fragmento H_3 en BH_3. Se muestran en la Figura 4.22 como LGO(1)-LGO(3). Los orbitales *p* de los átomos de F pueden dividirse en dos tipos: los que están en el plano de la molécula ($2p_x$ y $2p_y$) y los perpendiculares al plano ($2p_z$). Los orbitales del grupo ligando se pueden formar por combinación de los orbitales $2p_z$ y por combinación de los orbitales $2p$ que se encuentran en el plano. Consideremos en primer lugar los orbitales $2p_z$. El procedimiento para obtener las funciones de onda que describen los LGO permitidos por el grupo puntual D_{3h} es el mismo que el utilizado anteriormente, pero con una diferencia importante: al considerar cómo cambia un orbital $2p_z$ con una operación de simetría, hay que buscar no solo que el orbital cambie a otra posición sino también un cambio de fase. Por ejemplo, si un orbital p_z es perpendicular a un plano σ_h la reflexión en ese plano cambiará su fase pero su posición permanece igual. Esto se puede ilustrar resolviendo cuántos orbitales $2p_z$ del F permanecen inalterados por cada operación de simetría en el grupo puntual D_{3h}. La siguiente fila de caracteres resume el resultado; un signo negativo significa que el orbital no se ha movido pero su fase ha cambiado:

E	C_3	C_2	σ_h	S_3	σ_v
3	0	−1	−3	0	1

Esta fila de caracteres se obtiene también sumando las filas de caracteres para las representaciones A_2'' y E'' de la tabla de caracteres para D_{3h} (Tabla 4.1) y por tanto los LGO tienen simetría a_2'' y e''. Teniendo en cuenta los efectos de cada operación en uno de los orbitales $2p_z$ del F en el fragmento F_3, se puede (como antes) llegar a una ecuación para la función de onda sin normalizar de cada LGO. Designemos los tres orbitales $2p_z$ del F como

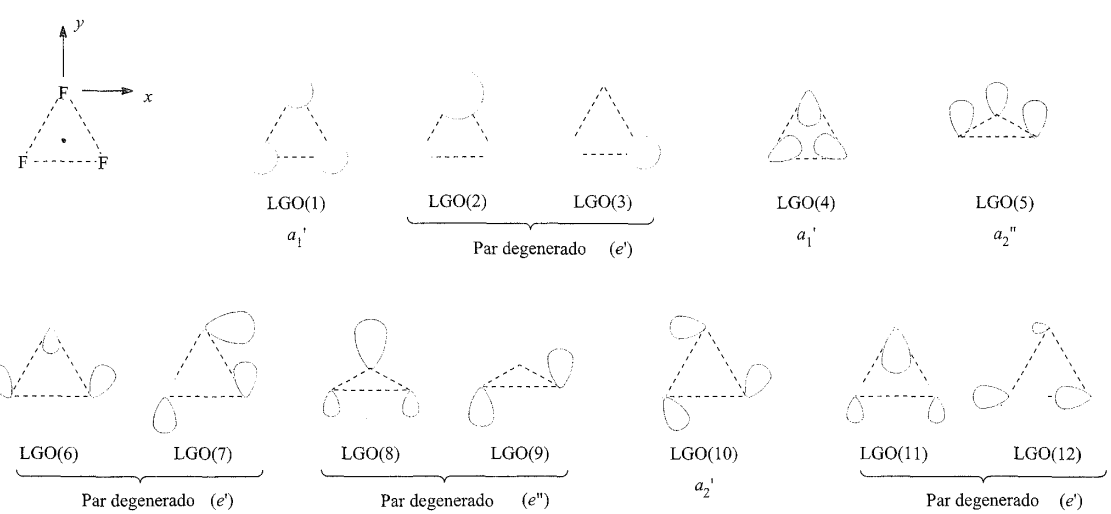


Fig. 4.22 Representación esquemática de los orbitales del grupo ligando (LGO) para un fragmento F_3 D_{3h} cuya geometría es análoga al de BF_3 (la posición del átomo de B se marca con un punto en la figura superior izquierda); el triángulo F_3 está en el plano *xy*. Los orbitales LGO(5), LGO(8) y LGO(9) contienen contribuciones de los orbitales atómicos $2p_z$, dirigidos perpendicularmente al triángulo F_3. El tamaño relativo de los lóbulos en cada diagrama representa *aproximadamente* la contribución relativa de los orbitales atómicos del flúor a cada orbital del grupo ligando.

ψ_1, ψ_2 y ψ_3. Ahora obtenemos la siguiente fila de caracteres incluyendo un signo negativo cada vez que la operación produzca un cambio en la fase del orbital:

E	C_3	C_3^2	$C_2(1)$	$C_2(2)$	$C_2(3)$	σ_h	S_3
ψ_1	ψ_2	ψ_3	$-\psi_1$	$-\psi_3$	$-\psi_2$	$-\psi_1$	$-\psi_2$

S_3^2	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(2)$
$-\psi_3$	ψ_1	ψ_3	ψ_2

Multiplicando cada carácter de esta fila por el correspondiente carácter de la fila para la representación A_2'' en la tabla de caracteres para D_{3h} (Tabla 4.1) se obtiene la función de onda sin normalizar para el LGO a_2'' (Ecuación 4.22). La simplificación y normalización da la Ecuación 4.23. El LGO a_2'' puede describirse de este modo como una combinación en fase de orbitales $2p_z$ y se muestra esquemáticamente en la Figura 4.22 como LGO(5).

$$\begin{aligned}\psi(a_2'') &= \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_1 + \psi_3 + \psi_2 + \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 \\ &\quad + \psi_1 + \psi_3 + \psi_2 \\ &= 4\psi_1 + 4\psi_2 + 4\psi_3 \end{aligned} \tag{4.22}$$

$$\psi(a_2'') = \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3) \tag{4.23}$$

De forma similar pueden obtenerse las Ecuaciones 4.24 y 4.25 para los orbitales e'' que se representan en la Figura 4.22 como LGO(8) y LGO(9).

$$\psi(e'')_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\psi_1 - \psi_2 - \psi_3) \tag{4.24}$$

$$\psi(e'')_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 - \psi_3) \tag{4.25}$$

El mismo procedimiento puede utilizarse para deducir el hecho de que los orbitales $2p$ del F en el plano se combinan para dar dos LGO con simetría a_1' y a_2' respectivamente y dos conjuntos de LGO e'. Estos se muestran de forma esquemática en la Figura 4.22 como LGO (4), (6), (7), (10), (11) y (12).

Ahora ya podemos construir un diagrama OM cualitativo para describir el enlace en BF_3. La simetría de los orbitales del B con simetría D_{3h} aparecen a la izquierda de la Figura 4.23 y las de los LGO, en la Figura 4.22. El problema se aborda mejor en tres etapas:

- buscar interacciones de orbitales que den lugar a OM σ;
- buscar interacciones de orbitales que den lugar a orbitales π;

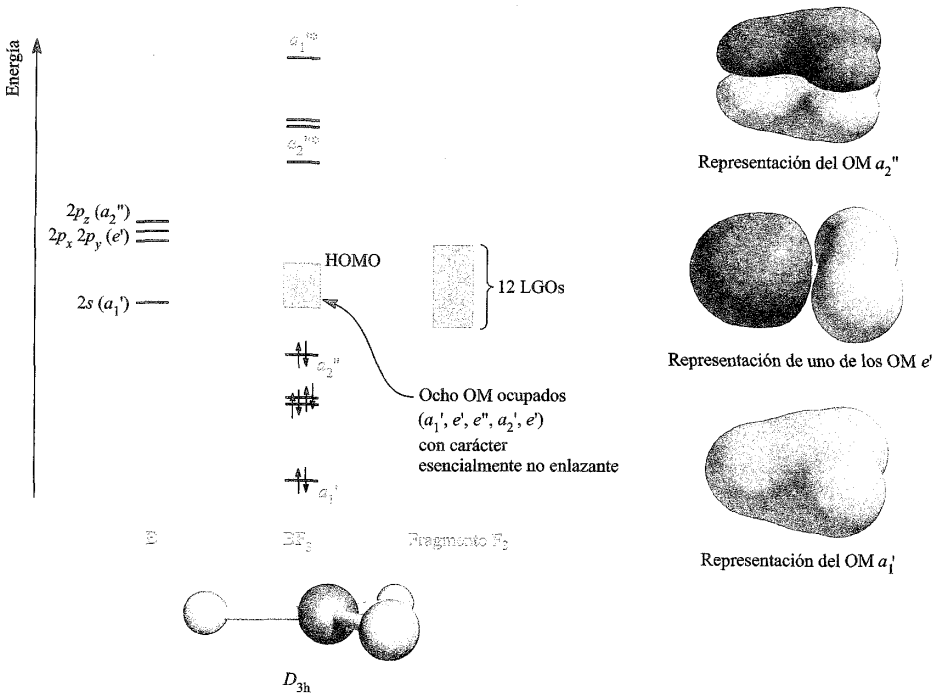


Fig. 4.23 Diagrama OM cualitativo para la formación de BF_3; los orbitales del grupo ligando (LGO) se muestran en la Figura 4.22. El rectángulo de color gris claro de la columna de OM en BF_3 representa un grupo de ocho OM no enlazantes. Este es un diagrama muy simplificado del enlace en BF_3 pero es lo suficientemente detallado como para explicar que los enlaces B–F poseen carácter parcial π. Los caracteres de tres de los OM enlazantes B–F ocupados se muestran a la derecha de la figura; la orientación de la molécula BF_3 en cada diagrama es la misma que en la estructura en la parte inferior de la figura.

o buscar cualquier orbital cuya simetría excluya las interacciones de orbitales entre fragmentos.

El enlace σ en BF_3 surge de las interacciones que sufren el fragmento a_1' y los orbitales e'. La inspección de la Figura 4.22 pone de manifiesto que hay dos LGO del fragmento F_3 con simetría a_1' y tres conjuntos de orbitales e'. La extensión de la mezcla entre los orbitales del fragmento de la misma simetría depende de su energía relativa y es imposible predecirlo con fiabilidad. Simplificando, podemos suponer una representación de enlace σ que imite la de BH_3 (Figura 4.17). Esto involucra LGO(1) en la formación de los OM marcados como a_1' y $a_1'^*$ en la Figura 4.23, pero deja a LGO(4) como orbital no enlazante. Este modelo puede ajustarse permitiendo que se incorpore algo del carácter LGO(4), a los OM a_1' y $a_1'^*$ con carácter enlazante o antienlazante B–F. Para «hacer cuadrar las cuentas», parte del carácter LGO(1) debe terminar en el orbital no enlazante a_1'. De forma análoga, se puede dejar que se incorporen contribuciones del fragmento e' de los OM que contiene carácter $2p_x$ y $2p_y$ F, a los OM e' y e'^* con carácter enlazante o antienlazante B–F. En la representación más sencilla del enlace, estos OM contienen carácter $2s$ F y los LGO(6), (7), (10) y (11) se vuelven OM no enlazantes en BF_3. Valorar la extensión de la combinación de orbitales es difícil, si no imposible, a nivel cualitativo. Se resuelve mejor por medio de programas computacionales (muchos de los cuales están disponibles para su uso en un PC) que funcionan con diferentes niveles de sofisticación.

La simetría a_2'' del orbital $2p_z$ del B se ajusta a la de LGO(5) y una interacción de orbitales en fase da lugar a un OM que tiene carácter de enlace π deslocalizado en las tres interacciones B–F.

Los únicos orbitales del fragmento F_3 para los cuales no hay correspondencia de simetría en el átomo de B son el conjunto e''. Estos orbitales pasan a la molécula BF_3 como OM no enlazantes.

La representación global del enlace en BF_3 se resume en la Figura 4.23. Hay cuatro OM enlazantes, cuatro OM antienlazantes y ocho OM no enlazantes. El átomo de B proporciona tres electrones y cada átomo de F siete electrones dando un total de 12 pares de electrones para ocupar los 12 OM enlazantes y no enlazantes mostrados en la Figura 4.23. Esta es una representación sencilla del enlace que no permite la mezcla de orbitales. Sin embargo, proporciona una descripción que incluye carácter parcial π para cada enlace B–F y es por tanto consistente con el tratamiento EV que vimos en la Sección 4.3.

Ejercicios de autoevaluación

1. Basándose en argumentos de simetría, ¿por qué el orbital $2p_z$ del boro queda como no enlazante en BH_3 pero participa en una interacción enlazante en BF_3?

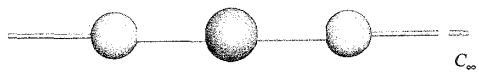
2. Explicar por qué LGO(4) en la Figura 4.22 puede estar implicado en el enlace B–F en BF_3 pero se trata como OM no enlazante en la Figura 4.23.

4.7 Teoría de orbitales moleculares: aprender a utilizar la teoría objetivamente

El propósito de esta sección no es establecer una representación completa del enlace en una molécula utilizando la teoría OM, sino más bien desarrollar un modo objetivo de utilizar el modelo OM para razonar los rasgos característicos de una molécula. Con frecuencia esto supone dibujar un *diagrama OM parcial* para la molécula en cuestión. En cada uno de los ejemplos siguientes, el lector debe considerar lo que significa este tratamiento parcial: puede resultar peligroso ya que se ignoran los rasgos del enlace que no sean aquellos en los que nos estamos centrando. No obstante, con cuidado y práctica el uso del tratamiento parcial de OM es muy valioso como método para comprender las propiedades químicas y estructurales en función del enlace y esto vamos a utilizarlo más adelante en el libro.

Enlace π en CO_2

El objetivo de esta sección es desarrollar una descripción OM del enlace π en CO_2. Antes de empezar, debemos considerar qué orbitales de valencia quedan sin utilizar después del enlace σ. La molécula de CO_2 pertenece al grupo puntual $D_{\infty h}$; el eje z se define de manera que coincida con el eje C_∞ (estructura **4.3**). El enlace σ en una molécula XH_2 se describió en la Figura 4.13. Una representación similar puede desarrollarse para el enlace en CO_2 con la diferencia de que los orbitales $1s$ del H en XH_2 están sustituidos por los orbitales $2s$ y $2p_z$ del O en CO_2. El solapamiento con los orbitales $2s$ y $2p_z$ del C lleva a la formación de seis OM con simetría σ_g o σ_u, cuatro ocupados y dos sin ocupar.



(4.3)

Después de la formación de las interacciones σ C–O, los orbitales que quedan son los $2p_x$ y $2p_y$ de C y O. Ahora utilizaremos el enfoque de orbitales del grupo ligando para describir el enlace π en función de las interacciones entre los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ de C y los LGO (derivados de los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ de O) de un fragmento O---O. Los LGO se muestran en la Figura 4.24. Una combinación en fase de orbitales $2p$ es no centrosimétrica y tiene simetría π_u, mientras que una combinación desfasada es centrosimétrica y tiene simetría π_g. Solo los LGO π_u tienen la simetría correcta para interaccionar con los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ de C, dejando los LGO π_g como OM no enlazantes en CO_2. Después de llenar los OM enlazantes σ de menor energía, quedan ocho electrones que ocupan los OM π_u y π_g (Figura 4.24). Los caracteres de un OM π_u y de un OM π_g se muestran en la parte superior de la Figura 4.24; para cada conjunto degenerado de OM, el carácter del segundo OM π_u es el mismo que el del primero pero es perpendicular a él. Cada OM π_u tiene carácter de enlace π deslocalizado O–C–O y el resultado neto de tener los dos orbitales π_u ocupados es un orden de enlace π de 1 por la interacción C–O.

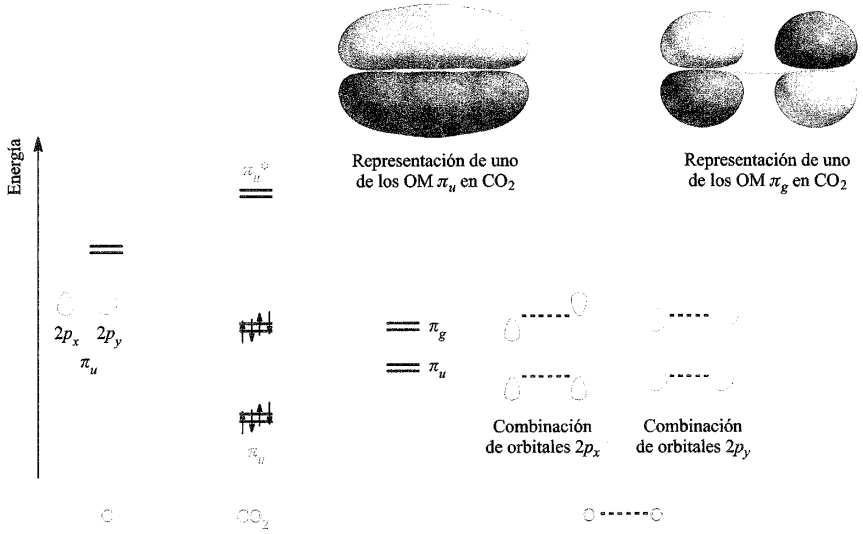


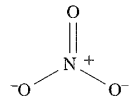
Fig. 4.24 Diagrama OM parcial que ilustra la formación de enlaces π deslocalizados C–O, utilizando el enfoque de orbitales del grupo ligando. Se define la molécula CO_2 en el eje z. Los caracteres de los OM π_g y π_u se muestran en la parte superior de la figura.

Ejercicios de autoevaluación

Elaborar una descripción cualitativa OM para el enlace σ en CO_2 y demostrar que esa representación es consistente con el hecho de dejar ocho electrones para ocupar los OM de tipo π mostrados en la Figura 4.24.

$[NO_3]^-$

En el Ejemplo resuelto 4.2 se consideró el enlace en $[NO_3]^-$ utilizando el enfoque EV. Se necesitan tres estructuras de resonancia (una de las cuales es **4.4**) para explicar la equivalencia de los enlaces N–O, en los cuales el orden de enlace neto por enlace N–O es 1.33. La teoría de orbitales moleculares permite representar el sistema π N–O en términos de interacciones deslocalizadas.



(4.4)

El ion $[NO_3]^-$ tiene simetría D_{3h} y el eje z se define para que coincida con el eje C_3. Los orbitales de valencia de los átomos N y O son 2*s* y 2*p*. El enlace π en $[NO_3]^-$ puede describirse en términos de las interacciones del orbital $2p_z$ del N con los LGO adecuados del fragmento O_3. Para una simetría D_{3h}, el orbital $2p_z$ del N tiene simetría a_2'' (*véase*). Los LGO que pueden construirse a partir de orbitales $2p_z$ del O se muestran en la Figura 4.25 junto con su simetría; el método de obtención es idéntico al de los correspondientes LGO para el fragmento F_3 en BF_3 (Ecuaciones 4.23-4.25). El diagrama OM parcial mostrado en la Figura 4.25 puede construirse compaginando la simetría de los orbitales. Los OM resultantes tienen carácter enlazante π (a_2''), no enlazante (e'') y antienlazante π (a_2''*); Los OM a_2'' y a_2''* se ilustran en la parte derecha de la Figura 4.25. Seis electrones ocupan los OM a_2'' y e''. Este número de electrones puede deducirse al considerar que de los 24 electrones de valencia de $[NO_3]^-$, seis ocupan OM enlazantes σ, 12 ocupan OM centrados en el oxígeno con carácter esencialmente no enlazante, lo que deja seis electrones para los OM del tipo π (*véase* al final del capítulo).

La teoría de orbitales moleculares por lo tanto da una representación de $[NO_3]^-$ en la cual hay *un* OM ocupado con carácter π que está deslocalizado en los cuatro átomos, dando un *orden de enlace* π N–O de $\frac{1}{3}$. Esto está de acuerdo con la representación de enlace de valencia, pero resulta quizás más sencillo visualizar el esquema de enlace deslocalizado, que la resonancia entre tres formas contribuyentes del tipo de la estructura **4.4**. El enlace en las especies isoelectrónicas $[CO_3]^{2-}$ y $[BO_3]^{3-}$ (ambas D_{3h}) puede tratarse de la misma forma.

SF_6

El hexafluoruro de azufre (**4.5**) proporciona un ejemplo de molécula denominada *hipervalente*, es decir, aquella en la cual el átomo central *parece* ampliar su octeto de electrones de valencia. Sin embargo una representación de enlace de valencia para SF_6 en la que intervienen estructuras de resonancia como **4.6**, muestra que el átomo de S obedece la regla del octeto. Es necesario un conjunto de estructuras de resonancia para explicar la equivalencia observada de los seis enlaces S–F. Otros ejemplos de especies «hipervalentes» de los elementos del bloque *p* son PF_5, $POCl_3$, AsF_5 y $[SeCl_6]^{2-}$. El enlace en cada uno de estos com-

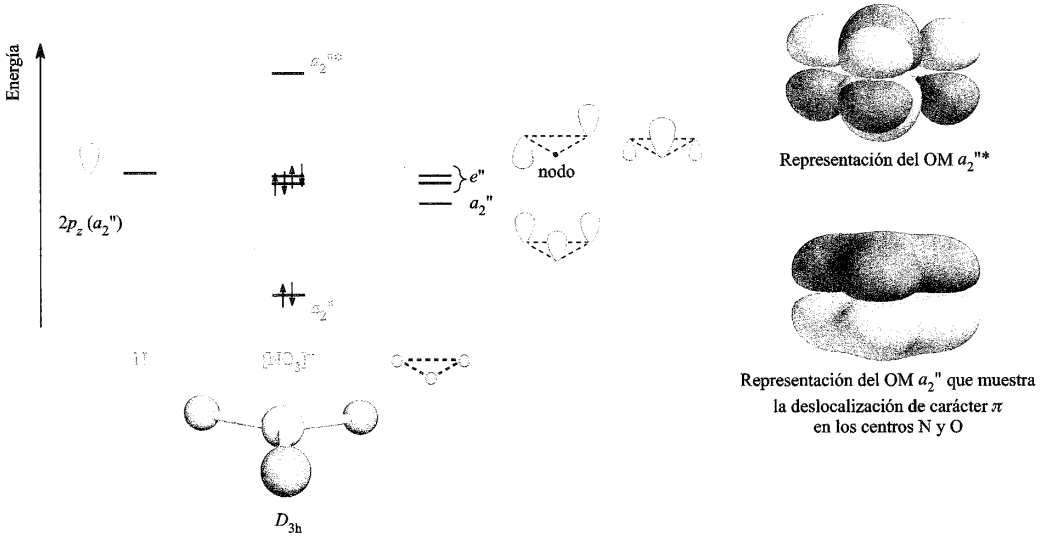
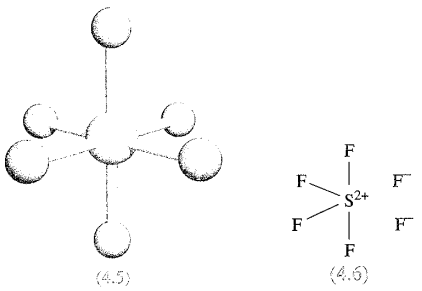


Fig. 4.25 Diagrama OM parcial cualitativo para ilustrar la formación de un sistema π deslocalizado en $[NO_3]^-$; se utiliza el enfoque de orbitales del grupo ligando. El carácter de los OM a_2'' y a_2''* se muestra en los diagramas de la parte derecha de la figura.

puestos puede describirse por la teoría EV mediante un conjunto de estructuras de resonancia en las cuales cada átomo obedece la regla del octeto (*véanse* y).



La molécula SF_6, **4.5**, pertenece al grupo puntual O_h que es uno de los grupos puntuales cúbicos. La relación entre el octaedro y el cubo se muestra en la Figura 4.26a; Los ejes *x*, *y* y *z* para el octaedro se definen paralelos a los lados del cubo. En una molécula octaédrica como SF_6 esto significa que los ejes *x*, *y* y *z* coinciden con los enlaces S–F. La Tabla 4.4 incluye parte de la tabla de caracteres para O_h y la posición de los ejes de rotación se muestran en la Figura 4.26b. La molécula SF_6 es centrosimétrica y el átomo de S está en un centro de inversión. Utilizando la tabla de caracteres para O_h, los orbitales de valencia del átomo de S en SF_6 pueden clasificarse de la siguiente manera:

- el orbital 3*s* tiene simetría a_{1g};
- los orbitales $3p_x$, $3p_y$ y $3p_z$ están degenerados y el conjunto de orbitales tiene simetría t_{1u}.

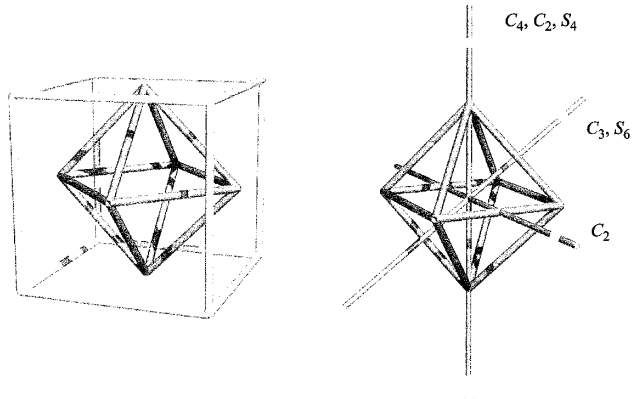
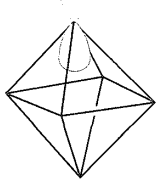


Fig. 4.26 (a) Un octaedro puede inscribirse en un cubo; cada vértice del octaedro está situado en el centro de una cara del cubo. (b) El diagrama muestra un eje de rotación de cada tipo en un octaedro. Un centro de inversión está en el centro del octaedro. [: resolver dónde están los planos σ_h y σ_d; *véase* Tabla 4.4.]

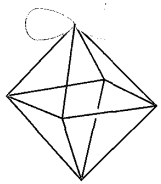
Tabla 4.4 Parte de la tabla de caracteres para O_h; la tabla completa se da en el Apéndice 3.

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ $(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1

Los orbitales del grupo ligando para el fragmento F_6 en SF_6 pueden construirse a partir de los orbitales 2*s* y 2*p* del F. Para tener una representación cualitativa del enlace, podemos suponer que la separación *s*-*p* para el flúor es relativamente grande (*véase*) y, en consecuencia, la mezcla *s*-*p* se puede despreciar. Por tanto pueden formarse conjuntos separados de LGO a partir de los orbitales 2*s* del F y a partir de los orbitales 2*p* del F. Además, los orbitales 2*p* son de dos clases: los que están orientados hacia el átomo de S (orbitales radiales, diagrama **4.7**) y los que son tangenciales al octaedro (diagrama **4.8**).



(4.7)



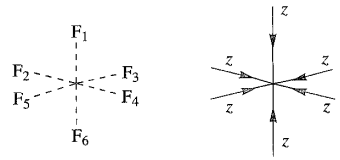
(4.8)

Los enlaces σ S-F implican los orbitales radiales 2*p* y por tanto el diagrama de OM parcial que se construye para SF_6 se centra solo en estos orbitales del flúor. Las funciones de onda que describen los LGO para el fragmento F_6 en SF_6 se obtienen de la manera siguiente. En primer lugar hay que determinar cuántos de los seis orbitales radiales 2*p* permanecen inalterados con cada operación de simetría O_h. La siguiente fila de caracteres da el resultado:

E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ $(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

La misma fila de caracteres puede obtenerse sumando los caracteres para las representaciones A_{1g}, T_{1u} y E_g en la tabla de caracteres para O_h (Tabla 4.4). Por lo tanto, los LGO tienen simetría a_{1g}, t_{1u} y e_g.

En este momento resulta de utilidad introducir el concepto de *conjunto local de ejes*. Cuando los LGO para un grupo Y_n en una molécula XY_n involucran orbitales que no sean los de simetría esférica *s*, resulta con frecuencia útil definir el conjunto de ejes en cada átomo Y de manera que el eje *z* esté dirigido hacia X. El diagrama **4.9** ilustra esto para el fragmento F_6.



(4.9)

Así, se puede hacer que los seis orbitales $3p_z$ sean los seis orbitales radiales 3*p* que constituyen el conjunto básico para los LGO del fragmento F_6 en SF_6. Si los designamos ψ_1-ψ_6 (numerando como en **4.9**) y utilizando el mismo método que para los ejemplos anteriores de este capítulo, podemos obtener las funciones de onda para los LGO a_{1g}, t_{1u} y e_g (Ecuaciones 4.26-4.31). Estos LGO se representan esquemáticamente en la Figura 4.27.

$$\psi(a_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6) \quad (4.26)$$

$$\psi(t_{1u})_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_6) \quad (4.27)$$

$$\psi(t_{1u})_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 - \psi_4) \quad (4.28)$$

$$\psi(t_{1u})_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_3 - \psi_5) \quad (4.29)$$

$$\psi(e_g)_1 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\psi_1 - \psi_2 - \psi_3 - \psi_4 - \psi_5 + 2\psi_6) \quad (4.30)$$

$$\psi(e_g)_2 = \tfrac{1}{2}(\psi_2 - \psi_3 + \psi_4 - \psi_5) \quad (4.31)$$

El diagrama de OM parcial de la Figura 4.28 se construye por correspondencia entre la simetría de los orbitales de valencia de S y los LGO del fragmento F_6. Las interacciones de orbitales tienen lugar entre los orbitales a_{1g} y entre los orbitales t_{1u}, pero el conjunto e_g del fragmento F_6 es no enlazante en SF_6.

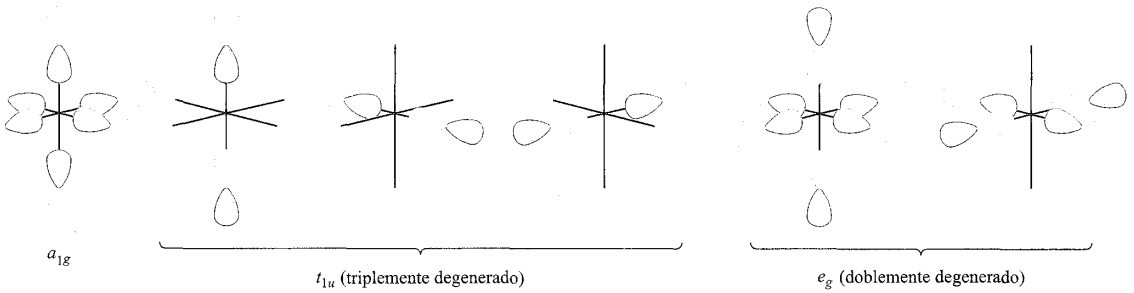


Fig. 4.27 Orbitales del grupo ligando para el fragmento F_6 en SF_6 (O_h). Estos orbitales incluyen solo contribuciones de los orbitales radiales $2p$ del flúor (*véase* texto).

Hay 48 electrones de valencia en SF_6. Estos ocupan los OM a_{1g}, t_{1u} y e_g mostrados en la Figura 4.28, además de los 18 OM que poseen principalmente carácter del flúor. La representación cualitativa OM del enlace en SF_6 que hemos desarrollado es consistente por tanto con seis enlaces S–F equivalentes. Basándonos en la Figura 4.28, el orden de enlace S–F es $\frac{2}{3}$ porque existen cuatro pares de electrones enlazantes para seis interacciones S–F.

Interacciones tres-centros dos-electrones

Ya se han descrito varios ejemplos de representaciones de enlace que suponen la deslocalización de electrones. En casos como BF_3 y SF_6 esto conduce a órdenes de enlace fraccionarios. Vamos a considerar ahora dos especies lineales XY_2 en las cuales solo hay un OM ocupado con carácter de enlace Y–X–Y. Esto conduce a la formación de una interacción enlazante de tres-centros dos-electrones (3c-2e).

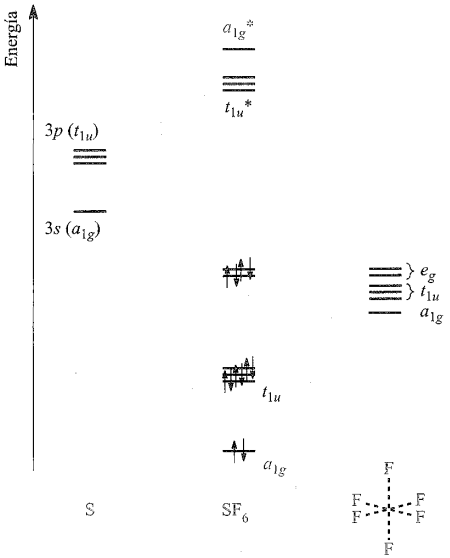


Fig. 4.28 Diagrama OM parcial, cualitativo para la formación de SF_6 utilizando el enfoque de orbitales del grupo ligando con un conjunto básico para el azufre compuesto por los orbitales atómicos $3s$ y $3p$.

En una *interacción enlazante* 3c-2e, dos electrones ocupan un OM enlazante que está deslocalizado en tres centros atómicos.

El ion $[HF_2]^-$ (*véase*) tiene simetría $D_{\infty h}$ y el eje z coincide con el eje C_∞. El enlace en $[HF_2]^-$ puede describirse en términos de interacciones del orbital $1s$ del H (simetría σ_g) con los LGO de un fragmento F---F. Si suponemos que existe una separación s–p relativamente grande para el flúor, los conjuntos de LGO pueden construirse de la siguiente forma:

- LGO formados por combinación de los orbitales $2s$ del F;
- LGO formados por combinación de los orbitales $2p_z$ del F;
- LGO formados por combinación de los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ del F.

El método para obtener las funciones de onda que describen estos LGO es como el anterior y los resultados se resumen de forma esquemática en la parte derecha de la Figura 4.29. Aunque el orbital $1s$ del H tiene la simetría correcta para interaccionar con cualquiera de los LGO σ_g de F---F, hay muy poca correspondencia de energía entre el orbital $1s$ del H y la combinación $2s$–$2s$ de F---F. De esta manera, el diagrama OM cualitativo de la Figura 4.29 muestra la interacción del orbital $1s$ de H solo con el LGO σ_g de mayor energía dando lugar a OM σ_g y σ_g^*, cuyo carácter se muestra en los diagramas de la parte superior de la Figura 4.29. Los demás OM tienen carácter no enlazante. De los nueve OM, ocho están totalmente ocupados. Como solo hay un OM con carácter de enlace H–F, el enlace en $[HF_2]^-$ puede describirse en términos de una interacción de tres-centros dos-electrones. El orden de enlace formal para cada «enlace» H–F es $\frac{1}{2}$.

Ejercicios de autoevaluación

¿Cuántos planos nodales posee cada uno de los OM σ_g y σ_g^* mostrados en la parte superior de la Figura 4.29? ¿Dónde están ubicados en relación con los núcleos H y F? A partir de estas respuestas, confirmar que el OM σ_g tiene carácter de enlace F–H–F deslocalizado y que el OM σ_g^* tiene carácter antienlazante H–F.

El segundo ejemplo de especie triatómica lineal con una interacción enlazante 3c-2e es XeF_2 ($D_{\infty h}$). Normalmente se describe

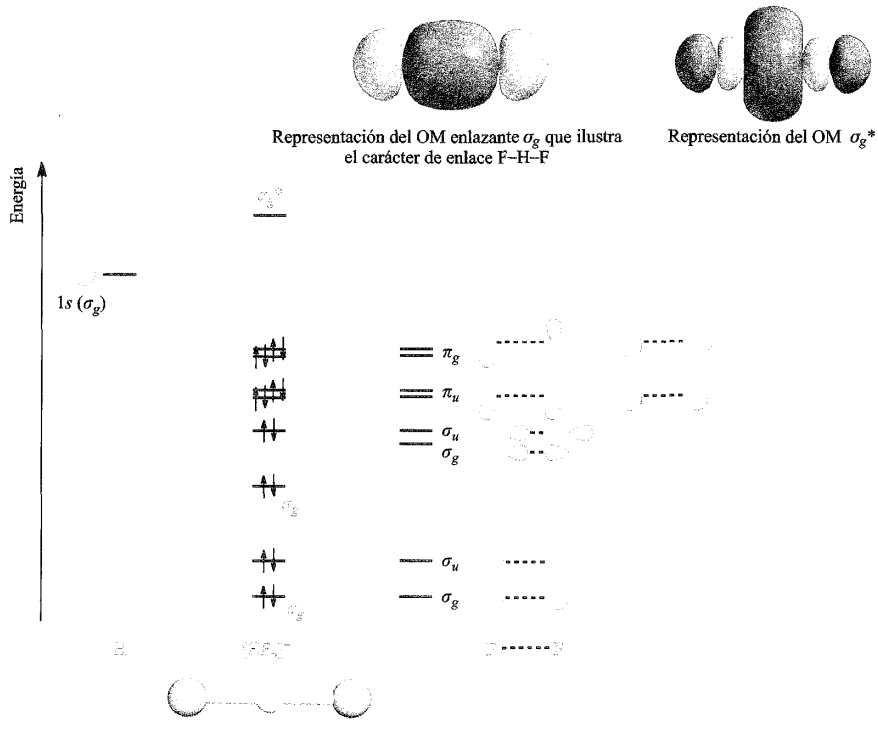


Fig. 4.32 Diagrama OM cualitativo para la formación de $[HF_2]^-$ utilizando el enfoque de orbitales del grupo ligando. Los caracteres de los OM σ_g y σ_g^* se muestran en la parte superior de la figura.

el enlace en términos del diagrama OM parcial mostrado en la Figura 4.30. El orbital $5p_z$ del Xe (simetría σ_u) interacciona con la combinación de orbitales $2p_z$ del F que tiene simetría σ_u, originando OM σ_u y σ_u^*. La combinación de orbitales $2p_z$ del F con simetría σ_g se convierte en OM no enlazante en XeF_2. Hay 22 electrones de valencia en XeF_2 y todos los OM excepto uno (el OM σ_u^*) están ocupados. El diagrama OM parcial de la Figura 4.30 muestra solo los OM derivados de orbitales p_z de Xe y F. Solo hay un OM que tiene carácter de enlace Xe–F y por tanto el enlace en XeF_2 puede describirse en términos de una interacción 3c-2e.†

Las interacciones tres-centros dos-electrones no están limitadas a moléculas triatómicas como se va a ilustrar en la sección siguiente con un análisis del enlace en B_2H_6.

Un problema más avanzado: B_2H_6

Dos rasgos comunes a los hidruros de boro (*véanse* y) son que los átomos de B están normalmente unidos a más de tres átomos y que a menudo hay átomos de H *puente*. Aunque Lipscomb ha desarrollado un modelo de enlace de valencia para tratar los problemas de generar esquemas de enlaces localizados en hidruros de boro,† el enlace en estos compuestos no se describe fácilmente con la teoría EV. La estructura de B_2H_6 (simetría D_{2h}) se muestra en la Figura 4.31. Características de especial interés son:

- a pesar de tener solo un electrón de valencia, cada átomo de H *puente* está unido a *dos* átomos de B;
- a pesar de tener solo tres electrones de valencia, cada átomo de B está unido a cuatro átomos de H;
- las distancias de enlace B–H no son todas iguales lo que sugiere dos tipos de interacción enlazante B–H.

Con frecuencia, se describe B_2H_6 como *deficiente en electrones*; es un dímero de BH_3 y posee 12 electrones de valencia. La formación de puentes B–H–B puede imaginarse tal como aparece en la estructura **4.10**. Mientras que cada interacción B–H terminal se considera un enlace localizado 2c-2e, cada unidad puente se considera como una interacción enlazante 3c-2e. Cada *mitad* de la interacción 3c-2e es de esperar que sea más débil que un enlace terminal 2c-2e lo que está de acuerdo con las distancias de enlace

† En la bibliografía química se alude al enlace en XeF_2 como una interacción 3c-4e. Como dos de los electrones ocupan un OM no enlazante, consideramos que la descripción como una interacción 3c-2e es más coherente.

† Para un estudio detallado del modelo EV (denominado reglas *styx*) *véase*: W. N. Lipscomb (1963) *Boron Hydrides*, Benjamin, New York; se proporciona un resumen de las reglas *styx* y una discusión adicional sobre el uso de la teoría OM en hidruros de boro en: C. E. Housecroft (1994) *Boranes and Metallaboranes: Structure, Bonding and Reactivity*, 2nd edn, Ellis Horwood, Chichester.

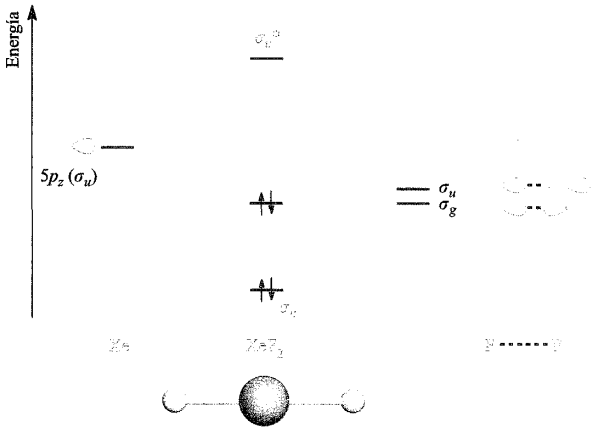
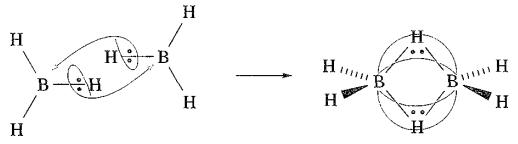


Fig. 4.30 Diagrama OM cualitativo para la formación de XeF_2 utilizando el enfoque de orbitales del grupo ligando, que ilustra la interacción enlazante 3c-2e.

observadas en la Figura 4.31. A menudo se adoptan representaciones de enlace para B_2H_6 que suponen centros de B con hibridación sp^3 o sp^2, pero dicho enfoque no es del todo satisfactorio.



(4.10)

Aunque el tratamiento de orbitales moleculares dado a continuación es una simplificación excesiva, proporciona de todos modos una valiosa visión sobre la distribución de la densidad electrónica en B_2H_6. Utilizando el enfoque de orbitales del grupo ligando, podemos considerar las interacciones entre el *par* de átomos de H puente y el fragmento residual B_2H_4 (Figura 4.32a)

La molécula B_2H_6 tiene simetría D_{2h}; la tabla de caracteres para D_{2h} se da en la Tabla 4.5. Los ejes x, y y z se definen en la Figura 4.32a. La molécula es centrosimétrica, con el centro de simetría situado a mitad de camino entre los dos átomos de B. Para describir el enlace en función de las interacciones de los orbitales de B_2H_4 y de los fragmentos H---H (Figua 4.32a), debemos determinar la simetría de los LGO permitidos. En primer lugar, consideramos el fragmento H---H y resolvemos cuántos orbitales 1s del H quedan inalterados por cada operación de simetría en el grupo puntual D_{2h}. El resultado es el siguiente:

E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
2	0	0	2	0	2	2	0

Esta fila de caracteres se obtiene añadiendo las filas de caracteres para las representaciones A_g y B_{3u} en la tabla de caracteres de D_{2h}. Por tanto, los LGO para el fragmento H---H tienen simetría a_g y b_{3u}. Ahora vamos a designar los dos orbitales 1s del H como ψ_1 y ψ_2. Las funciones de onda para estos LGO se obtienen considerando cómo se ve afectada ψ_1 por cada operación de simetría del grupo puntual D_{2h}. La siguiente fila de caracteres da el resultado:

E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
ψ_1	ψ_2	ψ_2	ψ_1	ψ_2	ψ_1	ψ_1	ψ_2

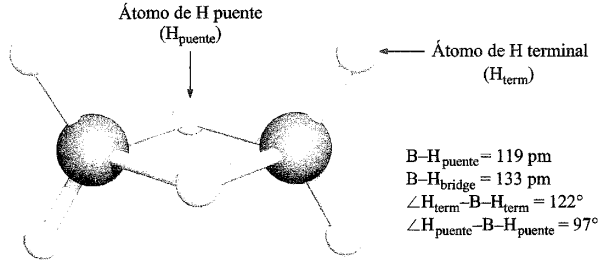


Fig. 4.31 Estructura de B_2H_6 determinada por difracción de electrones.

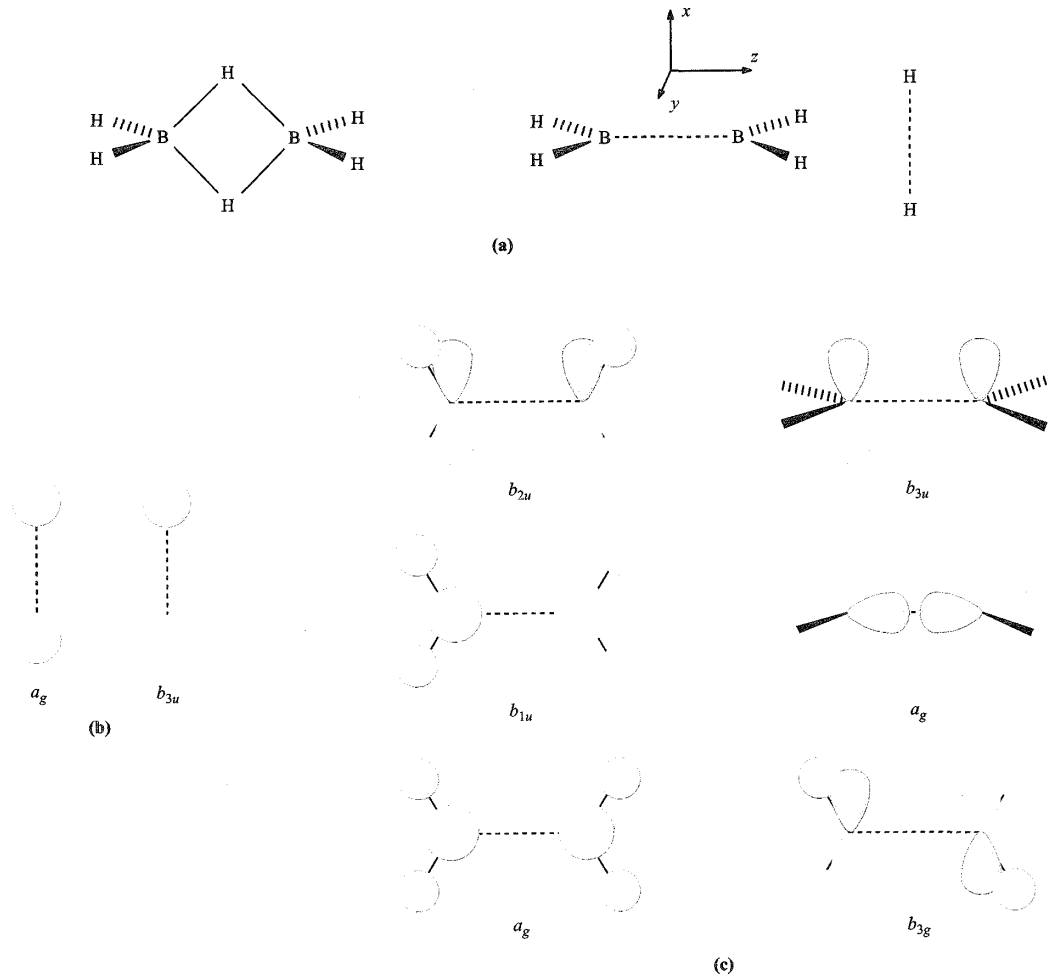


Fig. 4.32 (a) La estructura de B_2H_6 puede descomponerse en los fragmentos $H_2B{-}{-}{-}BH_2$ y H---H. (b) Los orbitales del grupo ligando (LGO) para el fragmento H---H. (c) Los seis LGO de menor energía para la unidad B_2H_4; se muestra el plano nodal para el orbital b_{2u}.

Al multiplicar cada uno de los caracteres de la fila por el correspondiente carácter en las representaciones A_g o B_{3u} en la tabla de caracteres para D_{2h}, se obtienen las funciones de onda sin normalizar para los LGO. Las funciones de onda normalizadas se representan en las Ecuaciones 4.32 y 4.33 y los LGO se dan en forma esquemática en la Figura 4.32b.

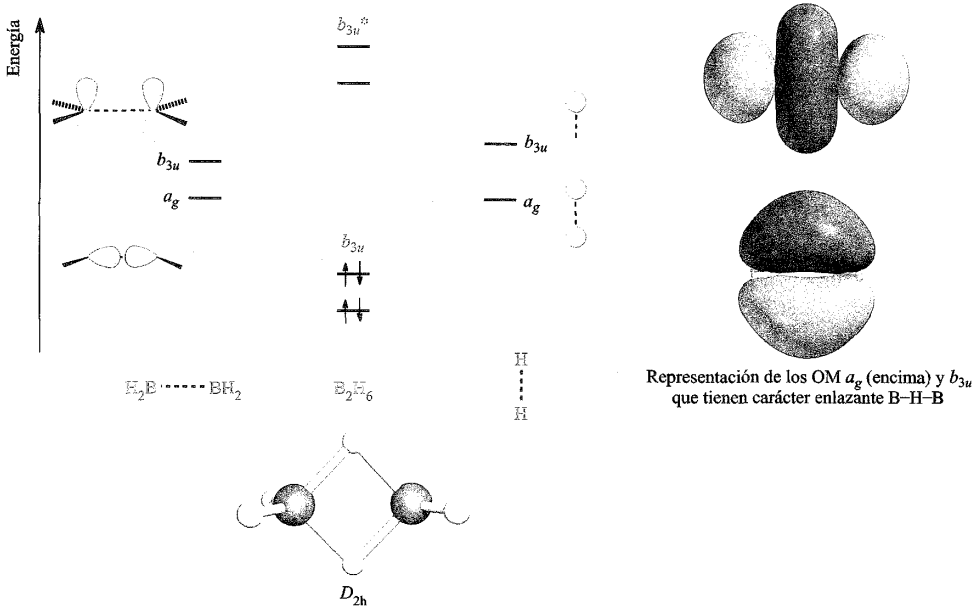
Tabla 4.5 Parte de la tabla de caracteres para D_{2h}; la tabla completa se da en el Apéndice 3.

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1

$$\psi(a_g) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2) \tag{4.32}$$

$$\psi(b_{3u}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2) \tag{4.33}$$

El mismo procedimiento puede utilizarse para determinar los LGO del fragmento B_2H_4. Como el conjunto básico comprende cuatro orbitales por átomo de B y un orbital por átomo de H, hay 12 LGO en total. La Figura 4.32c muestra la representación de los seis LGO de menor energía. Los orbitales de energía más elevada poseen carácter antienlazante B–H o B---B. De estos LGO dibujados en la Figura 4.32c, tres tienen simetría que se ajusta a la de los LGO del fragmento H---H. Además de la correspondencia de simetría, hay que buscar también un buen ajus-



Representación de los OM a_g (encima) y b_{3u} que tienen carácter enlazante B–H–B

Fig. 4.33 Diagrama OM cualitativo, parcial que muestra la formación de las interacciones puente B–H–B. El carácter enlazante B–H y B–H–B del OM a_g y el carácter enlazante B–H–B del OM b_{3u} se muestran en los diagramas de la parte derecha; la orientación de la molécula es la misma que la de la estructura al final de la figura.

te en la energía. De los dos LGO a_g mostrados en la Figura 4.32c, el de menor energía está formado por carácter 2*s* B y 1*s* H. Aunque es difícil de establecer con certeza a nivel cualitativo, es razonable suponer que la energía de este LGO a_g no se corresponde bien con la del fragmento H---H.

Ahora se dispone de la información necesaria para construir un diagrama OM cualitativo, parcial para B_2H_6. El diagrama de la Figura 4.33 se centra en las interacciones de orbitales que conducen a la formación de interacciones puente B–H–B.

Considerando el número de electrones de valencia disponibles se llega a deducir que ambos OM enlazantes estarán ocupados. Una conclusión importante del modelo OM es que el carácter puente boro-hidrógeno está deslocalizado en los *cuatro* átomos de la unidad puente en B_2H_6. Teniendo en cuenta que hay dos de tales OM enlazantes que contienen cuatro electrones, este resultado está de acuerdo con el modelo B–H–B 3c-2e descrito anteriormente.

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ❑ hibridación de orbitales
- ❑ hibridación *sp*, sp^2, sp^3, sp^3d, sp^2d y sp^3d^2
- ❑ enfoque de orbitales del grupo ligando (LGO)
- ❑ conjunto básico de orbitales
- ❑ interacción enlazante deslocalizada
- ❑ correspondencia de simetría de orbitales
- ❑ correspondencia de energía de orbitales
- ❑ interacción enlazante 3c-2e

Bibliografía adicional

J. Barrett (1991) *Understanding Inorganic Chemistry: The Underlying Physical Principles*, Ellis Horwood (Simon & Schuster), New York–Los Capítulos 2 y 4 dan una introducción amena a la teoría de grupos y al enlace en moléculas poliatómicas.

J. K. Burdett (1997) *Chemical Bonds, A Dialog*, Wiley, New York–Un original resumen de la moderna teoría de valencia presentada en forma de diálogo al estilo del siglo XIX entre profesor y alumno.

F. A. Cotton (1990) *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd edn, Wiley, New York–Un libro excelente que incluye aplicaciones de la teoría de grupos al análisis del enlace.

G. Davidson (1991) *Group Theory for Chemists*, Macmillan, London–El Capítulo 10 proporciona una discusión de utilidad e ilustra también el uso de la teoría de grupos.

R. L. DeKock and H. B. Gray (1980) *Chemical Structure and Bonding*, Benjamin/Cummingss, Menlo Park–Un texto ameno que trata las teorías EV y OM y que da ejemplos de la relación entre espectros fotoelectrónicos y niveles de energía de OM.

H. B. Gray (1994) *Chemical Bonds*, University Science Books, California – Una introducción a la estructura atómica y molecular con numerosas ilustraciones.

S. F. A. Kettle (1985) *Symmetry and Structure*, Wiley, Chichester – Una discusión avanzada que incluye aplicaciones cuidadosamente explicadas de la teoría de grupos.

L. Pauling (1960) *The Nature of the Chemical Bond*, 2rd edn, Cornell University Press, Ithaca – Un libro clásico que trata del enlace covalente, metálico y de hidrógeno desde el punto de vista de la teoría EV.

M. J. Winter (1994) *Chemical Bonding*, Oxford Univeristy Press, Oxford – Los Capítulos 5 y 6 dan una introducción básica a la hibridación y la teoría OM en especies poliatómicas.

Problemas

4.1 (a) Exponer lo que significa *hibridación de orbitales atómicos*. (b) ¿Por qué la teoría EV utiliza a veces orbitales híbridos en lugar de conjuntos básicos de orbitales atómicos? (c) Demostrar que las Ecuaciones 4.1 y 4.2 corresponden a funciones de onda normalizadas.

4.2 La Figura 4.4 muestra la formación de tres orbitales híbridos (*véanse*). (a) Confirmar que la dirección de los tres orbitales híbridos es, en cada caso, la especificada en la figura. (b) Demostrar que las Ecuaciones 4.3 y 4.5 corresponden a funciones de onda normalizadas.

4.3 Utilizar la información dada en la Figura 4.6b y en las Ecuaciones 4.6 a 4.9 para reproducir la dirección de los cuatro orbitales híbridos sp^3 mostrados en Figura 4.6a.

4.4 (a) Obtener un conjunto de diagramas similar a los de las Figuras 4.2 y 4.4 para describir la formación de orbitales híbridos sp^2d. (b) ¿Cuál es la proporción de carácter de cada orbital híbrido sp^2d en términos de los orbitales atómicos constituyentes?

4.5 Sugerir un esquema de hibridación adecuado para cada átomo central: (a) SiF_4; (b) $[PdCl_4]^{2-}$; (c) NF_3; (d) F_2O; (e) $[CoH_5]^{4-}$; (f) $[FeH_6]^{4-}$; (g) CS_2; (h) BF_3.

4.6 (a) En el Ejemplo resuelto 3.1 se mostraron las estructuras de *cis*- y *trans*-N_2F_2. Dar un esquema de hibridación adecuado para los átomos de N en cada isómero. (b) ¿Qué esquema de hibridación es adecuado para los átomos de O en H_2O_2 (Figura 1.16)?

4.7 (a) PF_5 tiene simetría D_{3h}. ¿Cuál es su estructura? (b) Sugerir un esquema de enlace adecuado para PF_5 según la teoría EV, proporcionando las estructuras de resonancia adecuadas.

4.8 (a) Dibujar la estructura de $[CO_3]^{2-}$. (b) Si todas las distancias de enlace C–O son iguales, escribir un conjunto de estructuras de resonancia para describir el enlace en $[CO_3]^{2-}$. (c) Describir el enlace en $[CO_3]^{2-}$ en términos de un esquema de hibridación y comparar el resultado con el obtenido en el apartado (b).

4.9 (a) ¿Es el CO_2 lineal o angular? (b) ¿Qué hibridación es adecuada para el átomo de C? (c) Esbozar un esquema de enlace para CO_2 utilizando el esquema de hibridación sugerido. (d) ¿Qué orden de enlace C–O implica dicho esquema? (e) Dibujar una estructura de Lewis para CO_2. ¿Es consistente esta estructura con los resultados obtenidos en los apartados (c) y (d)?

4.10 ¿Qué significa *orbital del grupo ligando*?

4.11 Los enfoques EV y OM al enlace en una especie lineal XH_2 (X tiene orbitales atómicos de valencia 2*s* y 2*p*) proporcionan representaciones en las cuales el enlace X–H es localizado y deslocalizado, respectivamente. Explicar cómo se origina esa diferencia.

4.12 La Tabla 4.6 da los resultados de un cálculo de química cuántica del campo autoconsistente (SCF) de Fenske-Hall para H_2O utilizando un conjunto básico de orbitales de los orbitales atómicos del O y los LGO de un fragmento H---H.

Tabla 4.6 Resultados de un cálculo de química cuántica del campo autoconsistente para H_2O utilizando un conjunto básico de orbitales de los orbitales atómicos del O y los orbitales del grupo ligando de un fragmento H---H. El conjunto de ejes se define en la Figura 4.15.

Orbital atómico u orbital del grupo ligando	**Porcentaje de carácter de los OM con el signo del eigenvector entre paréntesis**					
	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6
O 2*s*	71(+)	0	7(−)	0	0	22(−)
O $2p_x$	0	0	0	100(+)	0	0
O $2p_y$	0	59(+)	0	0	41(−)	0
O $2p_z$	0	0	85(−)	0	0	15(+)
H---H LGO(1)	29(+)	0	8(+)	0	0	63(+)
H---H LGO(2)	0	41(−)	0	0	59(−)	0

El conjunto de ejes es el definido en la Figura 4.15. (a) Utilizar los datos para construir una representación gráfica de los OM del H_2O y confirmar que la Figura 4.15 es consistente con los resultados del cálculo. (b) ¿Cómo explica la teoría OM la presencia de pares solitarios en H_2O?

4.13 Basándose en la Figura 4.17 y la explicación que la acompaña: (a) ¿Por qué el orbital atómico $2p_z$ del B se convierte en OM no enlazante en BH_3? (b) Dibujar representaciones esquemáticas de cada OM enlazante y antienlazante en BH_3.

4.14 Los diagramas en la parte derecha de la Figura 4.19 muestran tres de los OM en NH_3. Dibujar representaciones de los otros cuatro OM.

4.15 Utilizar un enfoque de orbitales del grupo ligando para describir el enlace en $[NH_4]^+$. Dibujar representaciones esquemáticas de cada uno de los OM enlazantes.

4.16 La longitud de enlace I–I en I_2 (fase gas) es 267 pm, en el ion $[I_3]^+$ es 268 pm y en $[I_3]^-$ es 290 pm (para la sal $[AsPh_4]^+$). (a) Dibujar estructuras de Lewis para estas especies. ¿Explican estas representaciones la variación en la longitud de enlace? (b) Utilizar la teoría OM para describir el enlace y deducir el orden de enlace I–I en cada especie. ¿Son consistentes los resultados con los datos estructurales?

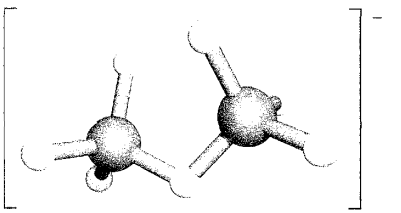
4.17 (a) BCl_3 tiene simetría D_{3h}. Dibujar la estructura de BCl_3 y dar valores para los ángulos de enlace. NCl_3 tiene simetría C_{3v}. ¿Es posible establecer los ángulos de enlace a partir de esta información? (b) Obtener los indicadores de simetría para los orbitales atómicos del B en BCl_3 y del N en NCl_3.

4.18 Utilizando las Figuras 4.22, 4.23 y 4.25 como ayuda, comparar la representación OM del enlace en BF_3 y $[NO_3]^-$. ¿Qué aproximaciones se han realizado en el análisis del enlace?

4.19 Considerando la estructura de las siguientes moléculas, confirmar que la asignación de grupo puntual es la correcta: (a) BH_3, D_{3h}; (b) NH_3, C_{3v}; (c) B_2H_6, D_{2h}. [Pista: utilizar la Figura 3.10.]

4.20 En la descripción del enlace en B_2H_6 se llegó a la conclusión de que los dos OM enlazantes de la Figura 4.33 tienen carácter enlazante B–H deslocalizado en los cuatro átomos puente. (a) ¿Qué otro carácter poseen estos OM? (b) ¿Altera la respuesta anterior la conclusión de que esta descripción OM aproximada es consistente con las idea de enlace de valencia de que hay dos enlaces puente 3c-2e?

4.21 En $[B_2H_7]^-$ (**4.11**), cada átomo de B es *aproximadamente* tetraédrico. (a) ¿Cuántos electrones de valencia están presentes en el anión? (b) Suponer que cada átomo de B tiene hibridación sp^3. Después de localizar los tres enlaces B–H terminales por B, ¿qué orbital centrado en el B queda para utilizarlo en la interacción puente? (c) A partir de la respuesta al apartado (b) construir un diagrama de orbitales aproximado para mostrar la formación de $[B_2H_7]^-$ a partir de dos unidades BH_3 y H^-. ¿Qué dice este enfoque sobre la naturaleza del puente B–H–B?

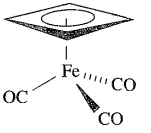


(4.11)

Problemas generales

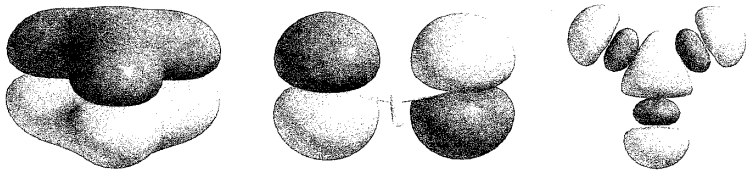
4.22 (a) ¿Qué esquema de hibridación sería apropiado para el átomo de Si en SiH_4?
(b) ¿A qué grupo puntual pertenece SiH_4?
(c) Dibujar un diagrama OM cualitativo para la formación de SiH_4 a partir de Si y un fragmento H_4. Marcar todos los orbitales con los indicadores de simetría adecuados.

4.23 El ciclobutadieno, C_4H_4, es inestable pero puede estabilizarse en complejos como $(C_4H_4)Fe(CO)_3$. En dichos complejos, C_4H_4 es plano y tiene idénticas longitudes de enlace C–C:



(a) Después de la formación de los enlaces σ C–H y C–C en C_4H_4, ¿Qué orbitales están disponibles para enlaces π?
(b) Suponiendo una simetría D_{4h} para C_4H_4, obtener las simetrías de los cuatro OM π. Obtener ecuaciones para las funciones de onda normalizadas que describen estos OM y dibujar representaciones de los cuatro orbitales.

4.24 (a) Dibujar un conjunto de estructuras de resonancia para la molécula hipotética PH_5, asegurándose de que el P obedece la regla del octeto en cada estructura. Suponer una estructura análoga a la de PF_5.
(b) ¿A qué grupo puntual pertenece PF_5?
(c) Utilizando PH_5 como compuesto modelo, utilizar el enfoque de orbitales del grupo ligandó para describir el enlace en PH_5. Mostrar claramente cómo se obtiene la simetría de los orbitales atómicos de P y de los LGO del fragmento H_5.



(a) (b) (c)

Fig. 4.34 Figura para el Problema 4.25.

4.25 ¿Qué esquema de hibridación sería adecuado para el átomo de C en $[CO_3]^{2-}$? Dibujar estructuras de resonancia para describir el enlace en $[CO_3]^{2-}$. La Figura 4.34 muestra la representación de tres OM de $[CO_3]^{2-}$. Los OM en los diagramas (a) y (b) de la Figura 4.34 están ocupados; el OM en el diagrama (c) está sin ocupar. Comentar los caracteres de estos OM y asignar un indicador de simetría a cada orbital.

4.26 El hidruro complejo $[FeH_6]^{4-}$ tiene simetría O_h. El enlace en $[FeH_6]^{4-}$ puede describirse en términos de interacciones entre los orbitales atómicos de Fe y los LGO del fragmento H_6.

(a) Obtener los seis LGO del fragmento H_6, mostrando claramente cómo se determina su simetría.

(b) El conjunto básico para el átomo de Fe consiste en los orbitales de valencia 3*d* (*véase*), 4*s* y 4*p*. Determinar la simetría de estos orbitales con simetría O_h.

(c) Construir un diagrama OM para la formación de $[FeH_6]^{4-}$ a partir de Fe y el fragmento H_6, mostrando qué orbitales OM están ocupados. Comentar los caracteres de los OM. ¿En qué se diferencia esta representación de enlace a la descrita para SF_6 en la Figura 4.28?

Capítulo 5

Estructura y energía de los sólidos metálicos e iónicos

TEMAS

- Empaquetamiento de esferas
- Aplicaciones del modelo de empaquetamiento de esferas
- Polimorfismo
- Aleaciones y compuestos intermetálicos
- Teoría de bandas
- Semiconductores
- Tamaño de los iones
- Redes iónicas
- Energía reticular
- Ciclo de Born-Haber
- Aplicaciones de la energía reticular
- Defectos de las redes en estado sólido

5.1 Introducción

En estado sólido, tanto los compuestos metálicos como los iónicos poseen series ordenadas de átomos o iones y forman materiales cristalinos con estructuras de *red*. El estudio de su estructura puede considerarse de manera adecuada como temas relacionados ya que en ambos casos se trata del empaquetamiento de átomos o iones *esféricos*. Sin embargo, las diferencias en el *enlace* tienen como resultado que las propiedades de los sólidos metálicos y los iónicos sean muy distintas. En los metales el enlace es esencialmente covalente. Los electrones de enlace están deslocalizados en todo el cristal, dando lugar a la elevada conductividad eléctrica característica de los metales. El enlace iónico en estado sólido se origina por interacciones electrostáticas entre especies cargadas (iones), por ejemplo Na^+ y Cl^- en la sal de roca. Los sólidos iónicos son *aislantes*.

Un *anión* es un ion cargado negativamente y un *catión* es un ion cargado positivamente.

Aunque los sólidos metálicos e iónicos tienen estructura tridimensional, esto *no* significa que las estructuras tridimensionales sean necesariamente metálicas o iónicas. El diamante, por ejemplo, es un no metal (*véanse* y). En las Secciones 1.12 y 1.15, se consideró la inclusión de contribuciones iónicas a representaciones de enlace «covalente». Más adelante en este capítulo estudiaremos cómo el incluir algo de carácter covalente en un modelo predominantemente iónico, se acerca más a la realidad para algunos compuestos denominados «iónicos».

5.2 Empaquetamiento de esferas

A muchos lectores les resultará familiar la descripción de redes metálicas basada en el empaquetamiento de átomos esféricos; en esta sección se proporciona un resumen de los tipos comunes de empaquetamiento y se introducen los términos *celda unidad* y *hueco intersticial*.

Empaquetamiento cúbico y hexagonal compacto

Coloquemos varias esferas del mismo tamaño en una caja rectangular con la restricción de que debe existir una *disposición regular* de las esferas. La Figura 5.1 muestra el modo más eficaz de cubrir el fondo de la caja. Dicha disposición es *compacta* y las esferas que no están en los extremos del grupo, están en contacto con otras seis esferas de la capa. Se produce un motivo de hexágonos en el grupo. La Figura 5.2a muestra parte de la misma disposición compacta de esferas; quedan huecos entre las esferas y se puede construir una segunda capa de esferas sobre la primera, colocándolas en estos huecos. Sin embargo, si se ordenan las esferas en la segunda capa de manera que se logre de nuevo el empaquetamiento compacto, solo es posible ocupar uno de cada dos huecos. Esto se muestra al pasar de la Figura 5.2a a la 5.2b.

Consideremos ahora los huecos visibles en la capa B de la Figura 5.2b. Hay *dos tipos distintos de huecos*. De los cuatro huecos entre las esferas grises de la capa B, uno está sobre una esfera roja de la capa A y tres están sobre los huecos de la capa A. La consecuencia de esto es que cuando se construye una tercera capa de esferas, son posibles dos disposiciones diferentes con empaquetamiento compacto como se muestra en las Figuras 5.2c y 5.2d. Por supuesto, las disposiciones mostradas pueden extenderse a los lados y la secuencia de capas puede repetirse de tal

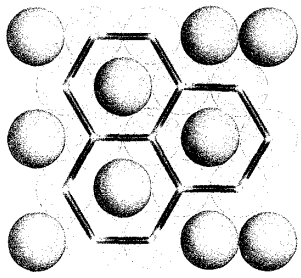


Fig. 5.1 Parte de una capa en una disposición de empaquetamiento compacto con esferas del mismo tamaño. Contiene motivos hexagonales.

manera que la cuarta capa de esferas es equivalente a la primera y así sucesivamente. Las dos disposiciones compactas se distinguen en que una contiene *dos capas repetidas*, ABABAB, ..., mientras la segunda contiene *tres capas repetidas*, ABCABC. (Figuras 5.2d y 5.2c, respectivamente).

El *empaquetamiento compacto de esferas* tiene como resultado un uso más eficaz del espacio disponible; el 74% del espacio está ocupado por esferas del mismo tamaño.

Las disposiciones ABABAB... y ABCABC... se llaman *empaquetamiento hexagonal compacto* (hcp) y *empaquetamiento cúbico compacto* (ccp), respectivamente. En cada estructura, cualquier esfera está rodeada por (y en contacto) otras 12 esferas y se dice que tiene 12 *vecinos más cercanos*, que tiene un *número de coordinación* de 12 o que tiene *coordinación* 12. La Figura 5.3 muestra representaciones de las disposiciones ABABAB... y ABCABC... que ilustran cómo se origina este número de coordinación; en estos diagramas se utiliza una representación de la red de «bolas y barras» para poner de manifiesto la conectividad. Este tipo de representación se utiliza normalmente *pero no implica* que las esferas no se toquen entre sí.

La celda unidad: empaquetamiento hexagonal y cúbico compacto

La *celda unidad* es un concepto fundamental en la química del estado sólido; es la unidad más pequeña de la estructura que se repite y que lleva *toda* la información necesaria para construir *sin ambigüedad* una red infinita.

La unidad más pequeña que se repite en una red en estado sólido es la *celda unidad*.

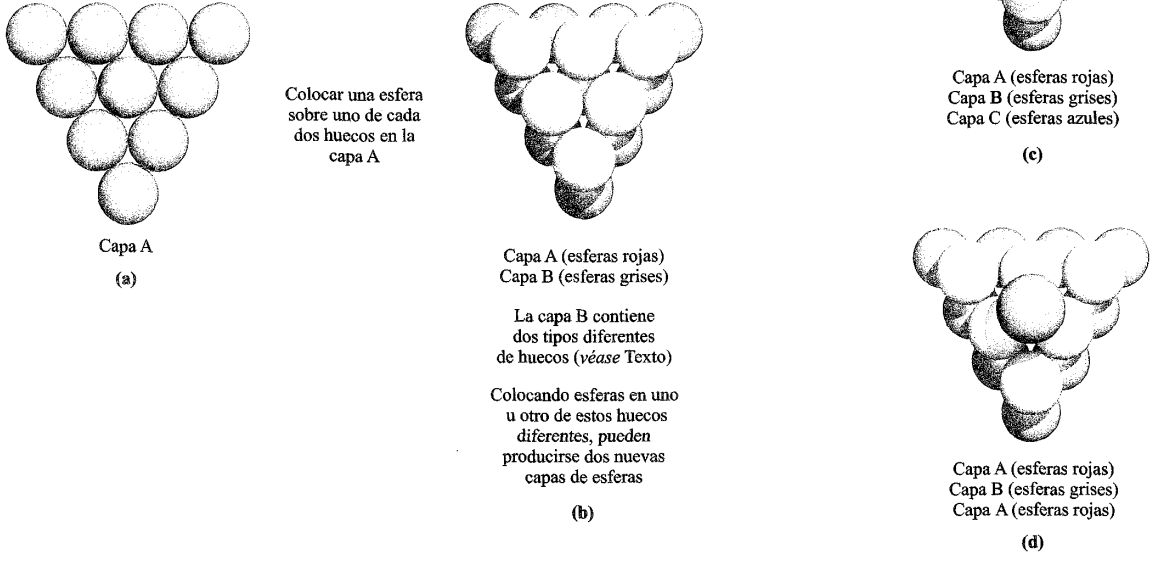


Fig. 5.2 (a) Una capa (capa A) de esferas con empaquetamiento compacto contiene huecos que exhiben un patrón regular. (b) Una segunda capa (capa B) de esferas con empaquetamiento compacto puede formarse ocupando uno de cada dos huecos en la capa A. En la capa B hay dos tipos de huecos; uno está sobre una esfera de la capa A y tres están sobre los huecos de la capa A. Apilando esferas sobre estos tipos diferentes de huecos, pueden producirse dos tipos diferentes de tercera capa de esferas. Las esferas azules en el diagrama (c) forman una nueva capa C; esto da una secuencia de capas ABC. El diagrama (d) muestra que la segunda posible tercera capa reproduce la capa A; esto da una secuencia ABA.

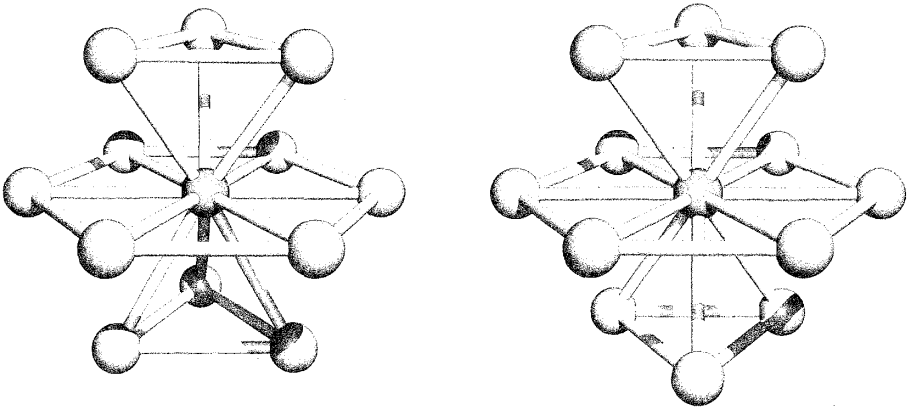


Fig. 5.3 En ambos empaquetamientos compactos, el (a) ABA y el (b) ABC, el número de coordinación de cada átomo es 12.

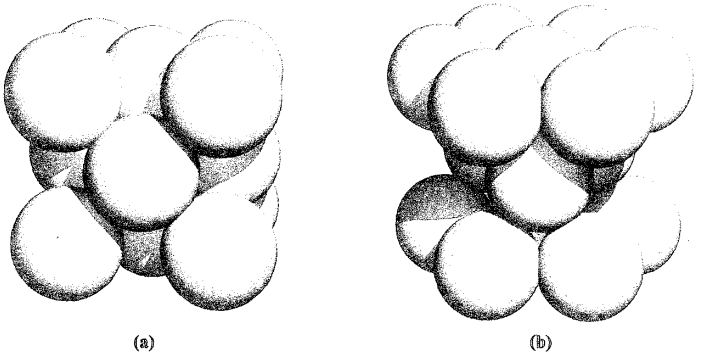


Fig. 5.4 Celda unidad de (a) una red cúbica compacta (cúbica centrada en las caras o fcc) y (b) una red hexagonal compacta (hc).

Las celdas unidad de la Figura 5.4 caracterizan el empaquetamiento cúbico (ccp) y hexagonal compacto (hcp). Mientras que los respectivos descriptores no se asocian claramente con las secuencias de empaquetamiento mostradas en las Figuras 5.2 y 5.3, su origen queda claro en los diagramas de la celda unidad. El empaquetamiento cúbico compacto se denomina también empaquetamiento *cúbico centrado en las caras* (fcc) y este nombre refleja con claridad la naturaleza de la celda unidad mostrada en la Figura 5.4a. La relación entre la secuencia ABABAB... y la celda unidad hc se reconoce fácilmente; consiste en partes de tres capas ABA. Sin embargo, es más difícil ver la secuencia ABCABC... en la celda unidad fcc ya que las capas compactas no son paralelas a la base de la celda unidad sino que están en la diagonal del cubo.

Huecos intersticiales: empaquetamiento hexagonal y cúbico compacto

Las estructuras con empaquetamiento compacto contienen *huecos* (o *sitios*) *octaédricos* y *tetraédricos*. La Figura 5.5 muestra

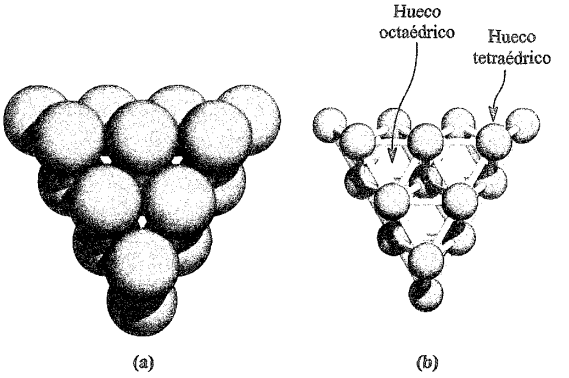


Fig. 5.5 Dos capas de átomos con empaquetamiento compacto mostradas (a) con las esferas en contacto y (b) con el tamaño de esfera reducido para que las líneas de conectividad sean visibles. En (b) se indican los huecos tetraédricos y octaédricos.

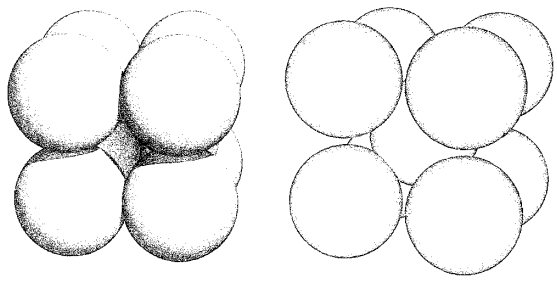


Fig. 5.6 Celda unidad de (a) una red cúbica simple y (b) una red cúbica centrada en el cuerpo.

representaciones de dos capas de esferas con empaquetamiento compacto. La Figura 5.5a es una representación de «espacio lleno» mientras que en la Figura 5.5b el tamaño de las esfera se ha reducido para que las líneas de conectividad sean visibles (un diagrama de «bolas y barras»). Esto ilustra el hecho de que las esferas están en los vértices de un tetraedro o de un octaedro; a la inversa, las esferas están ordenadas de manera que quedan huecos octaédricos o tetraédricos entre ellas. Hay un hueco octaédrico por esfera y hay el doble de huecos tetraédricos que octaédricos en una disposición de empaquetamiento compacto; los huecos octaédricos son mayores que los tetraédricos. Mientras que un hueco tetraédrico puede acomodar una esfera de radio $\leqslant 0.23$ veces el de esferas con empaquetamiento compacto, una esfera de radio 0.41 veces el de esferas con empaquetamiento compacto encaja en un hueco octaédrico.

Empaquetamiento no compacto: disposición cúbica simple y cúbica centrada en el cuerpo

Las esferas no están siempre empaquetadas de manera tan eficaz como en una disposición de empaquetamiento compacto; se pueden construir series ordenadas en las cuales el espacio ocupado por las esferas sea menos del 74% del encontrado en una disposición de empaquetamiento compacto.

Si se colocan las esferas de manera que definan una red de esqueleto cúbico, la celda unidad es un simple cubo (Figura 5.6a). En la red extendida, cada esfera tiene un número de coordinación de 6. El hueco en cada unidad cúbica no es lo suficientemente grande para acomodar una esfera del mismo tamaño que las de la serie, pero si las ocho esferas de la celda cúbica se apartan ligeramente, puede encajarse otra esfera en el hueco. El resultado es la disposición *cúbica centrada en el cuerpo* (bcc) (Figura 5.6b). El número de coordinación de cada esfera en una red bcc es 8.

5.3 El modelo de empaquetamiento de esferas aplicado a la estructura de los elementos

En la Sección 5.2 consideramos algunos de los modos en los que pueden empaquetarse *esferas rígidas* para dar disposiciones ordenadas. Aunque la idea de átomos rígidos y esféricos está enfrentada con la moderna teoría cuántica, el modelo de empaquetamiento de esferas es muy útil para describir muchas estructuras en estado sólido. El modelo es aplicable a los elementos del grupo 18 porque son monoatómicos, a los metales, y a H_2 y F_2 porque estas moléculas diatómicas tienen libertad de rotación en estado sólido y por tanto pueden considerarse como entidades esféricas.

Elementos del grupo 18 en estado sólido

Los elementos del grupo 18 son los «gases nobles» (*véase*); la Tabla 5.1 recoge datos físicos seleccionados para estos elementos. Cada elemento (a excepción del helio, *véase* nota a pie en la Tabla 5.1) solidifica solo a bajas temperaturas. Los cambios de entalpía que acompañan los procesos de fusión son muy pequeños, lo cual está de acuerdo con el hecho de que, en estado sólido, solo operan las débiles fuerzas de van der Waals entre los átomos. En el sólido cristalino, Ne, Ar, Kr y Xe adoptan estructuras empaquetamiento cúbico compacto.

H_2 y F_2 en estado sólido

La licuefacción del H_2 gaseoso tiene lugar a 20.4 K[†] y la solidificación a 14.0 K. Sin embargo, incluso en estado sólido las moléculas de H_2 tienen suficiente energía para girar alrededor de un punto fijo de la red y, en consecuencia, el espacio ocupado por cada especie diatómica puede ser representado por una esfera. En estado sólido, estas esferas adoptan una disposición hcp.

El flúor diatómico solidifica a 53 K y, al enfriarlo a 45 K, tiene lugar un cambio de fase para dar una estructura de empaquetamiento compacto distorsionada. Esta descripción es aplicable porque, como el H_2, cada molécula de F_2 gira libremente alrededor de un punto fijo de la red. (La segunda fase por encima de 45 K tiene una estructura más complicada.)

La aplicación del modelo de empaquetamiento de esferas a la estructura cristalina de H_2 y F_2 es válida *solo* porque contienen moléculas con libertad de rotación. Otras especies diatómicas tales como los halógenos más pesados, no se comportan de esta manera (*véase*).

Elementos metálicos en estado sólido

Con excepción del Hg, todos los metales son sólidos a 298 K; la afirmación «sólido a temperatura ambiente» es ambigua ya que los bajos puntos de fusión de Cs (301 K) y Ga (303 K) significan que, en algunos países, estos metales son líquidos. La Tabla 5.2 muestra que la mayoría de los metales cristalizan en redes ccp, hcp o bcc. Sin embargo, muchos metales son *polimórficos* y exhiben más de una estructura dependiendo de las condiciones de temperatura y/o presión; volveremos sobre ello más adelante.

Sobre la base del modelo de esferas rígidas, el empaquetamiento compacto representa el uso más eficiente del espacio, con un factor promedio de empaquetamiento del 74%. La estruc-

[†] Todos los cambios de fase mencionados en este capítulo son a presión atmosférica, a menos que se diga otra cosa.

Tabla 5.1 Datos físicos seleccionados para los elementos del grupo 18.

Elemento	Punto de fusión/K	ΔH_{fus}(mp)/kJ mol^{-1}	Punto de ebullición/K	ΔH_{vap}(bp)/kJ mol^{-1}	Van der Waals radio (r_v)/pm
Helio	‡	—	4.2	0.08	99
Neón	24.5	0.34	27	1.71	160
Argón	84	1.12	87	6.43	191
Criptón	116	1.37	120	9.08	197
Xenón	161	1.81	165	12.62	214
Radón	202	—	211	18	—

‡ El helio no puede solidificarse a presión atmosférica, condiciones de presión a las que se consideran todos los demás cambios de fase de la tabla.

tura bcc no es mucho menos eficaz en términos de empaque tamiento, ya que aunque solo hay ocho vecinos más cercanos, cada uno a una distancia x (comparado con doce en las redes con empaquetamiento compacto), hay seis vecinos más a distancias de $1.15x$ lo que conduce a un factor de empaquetamiento del 68%.

Entre los pocos metales que adoptan estructuras distintas a las redes ccp, hcp o bcc están los del grupo 12. Las estructuras de Zn y Cd están basadas en redes hcp pero la distorsión hace que cada átomo tenga solo seis vecinos más cercanos (dentro de la misma capa de átomos) y otros seis a una distancia mayor. El mercurio adopta una red cúbica simple distorsionada en la que la distorsión conduce a un número de coordinación de 6. El manganeso destaca entre los metales del bloque *d* por tener una estructura poco común; los átomos están dispuestos en una red cúbica

Tabla 5.2 Estructura (a 298 K), funto de fusión (K) y valor de la entalpía de atomización estándar de los elementos metálicos. ◇ = hcp; ⊕ = ccp; ○ = bcc.

Be	
◇	← Tipo de red metálica
1560	← Punto de fusión (K)
324	← Entalpía de atomización estándar (kJ mol^{-1})
112	← Radio metálico para un átomo con número de coordinación 12 (pm)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Li	Be													
○	◇													
454	1560													
161	324													
157	112													
Na	Mg											Al		
○	◇											⊕		
371	923											933		
108	146											330		
191	160											143		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga		
○	◇	◇	◇	○	○	*véase* texto	○	◇	⊕	⊕	*véase* texto	*véase* texto		
337	1115	1814	1941	2183	2180	1519	1811	1768	1728	1358	693	303		
90	178	378	470	514	397	283	418	428	430	338	130	277		
235	197	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137	153		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
○	◇	◇	◇	○	○	◇	◇	⊕	⊕	⊕	*véase* texto	*véase* texto	*véase* texto	
312	1050	1799	2128	2750	2896	2430	2607	2237	1828	1235	594	430	505	
82	164	423	609	721	658	677	651	556	377	285	112	243	302	
250	215	182	160	147	140	135	134	134	137	144	152	167	158	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
○	○	◇	◇	○	○	◇	◇	⊕	⊕	⊕	*véase* texto	◇	⊕	†
301	1000	1193	2506	3290	3695	3459	3306	2719	2041	1337	234	577	600	544
78	178	423	619	782	850	774	787	669	566	368	61	182	195	210
272	224	188	159	147	141	137	135	136	139	144	155	171	175	182

† *Véase* Figura 14.3c y el texto asociado.

compleja de manera que hay cuatro ambientes con números de coordinación de 12, 13 o 16. También exhiben estructuras atípicas la mayor parte de los metales del bloque *p*. En el grupo 13, Al y Tl adoptan redes ccp y hcp, respectivamente, pero Ga (la forma α) e In adoptan estructuras muy diferentes. Los átomos de Ga están organizados de manera que hay solo un vecino más cercano (a 249 pm) y los seis vecinos siguientes más próximos están a distancias en el rango 270 y 279 pm, es decir, hay una tendencia a que los átomos formen pares. El indio forma una red ccp distorsionada y los doce vecinos cercanos se separan en dos grupos, cuatro a 325 pm y ocho a 338 pm.[†] En el grupo 14, el Pb adopta una estructura ccp, pero en el Sn blanco (el alótropo estable a 298 K), cada átomo posee un número de coordinación de solo 6 (Sn gris, *véase*). Los metales con números de coordinación menores de 8 se encuentran entre los más volátiles.

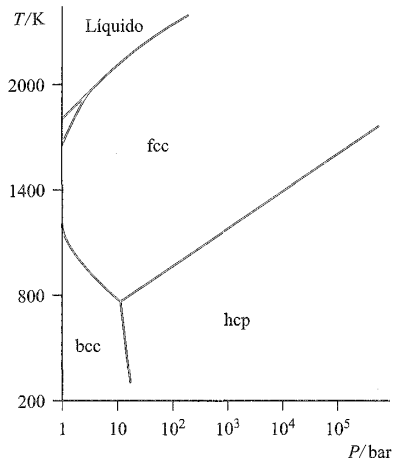


Fig. 5.7 Diagrama de fases presión-temperatura para el hierro.

5.4 Polimorfismo en metales

Polimorfismo: cambios de fase en estado sólido

En general es conveniente considerar la estructura de los metales en términos del tipo de red observado a 298 K y presión atmosférica,[‡] pero estos datos no cuentan toda la historia. Cuando está sujeta a cambios de temperatura y/o presión, la estructura de un metal puede cambiar; cada forma del metal es un *polimorfo* determinado. Por ejemplo, el escandio experimenta una transición reversible de una red hcp (Sc α) a una red bcc (Sc β) a 1610 K. Algunos metales experimentan más de un cambio: a presión atmosférica, Mn sufre transiciones de la forma α a la β a 983 K, de la forma β a la γ a 1352 K y de la forma γ a la σ a 1416 K. Aunque el Mn α adopta una red compleja (*véase* más arriba), el polimorfo β presenta una estructura algo más sencilla que contiene dos ambientes con número de coordinación 12 para el Mn, la forma γ posee una estructura ccp distorsionada y el polimorfo σ adopta una red bcc. Las fases que se forman a temperaturas más elevadas pueden ser *congeladas* a temperaturas más bajas (es decir, enfriadas rápidamente con retención de la estructura), lo que permite determinar la estructura a temperatura ambiente. Los datos termoquímicos demuestran que normalmente hay muy poca diferencia de energía entre los diferentes polimorfos de un elemento.

Si una sustancia existe en más de una forma cristalina, es *polimórfica*.

En el estaño se observa un ejemplo interesante de polimorfismo. A 298 K y presión de 1 bar, el Sn β (estaño blanco) es el polimorfo termodinámicamente estable, pero bajar la temperatura a 286 K tiene como resultado una transición lenta a Sn α (estaño gris). La transición $\beta \rightarrow \alpha$ va acompañada de un cambio en el número de coordinación de 6 a 4 y el Sn α adopta una red de tipo diamante (*véase*). La densidad del Sn *disminuye* de 7.31 a 5.75 g cm^{-3} durante la transición $\beta \rightarrow \alpha$, cuando lo normal sería un aumento de la densidad al pasar de un polimorfo de alta a baja temperatura.

Diagramas de fases

Para apreciar los efectos que tiene sobre un elemento cambiar la temperatura y la presión, debe consultarse un *diagrama de fases*. La Figura 5.7 muestra el diagrama de fases para el Fe; cada línea del diagrama es un *límite de fase* y cruzar un límite (es decir, cambiar la fase del metal) requiere un cambio de temperatura y/o presión. Por ejemplo, a 298 K y 1 bar de presión, el Fe tiene estructura bcc (Fe α). Elevar la temperatura a 1185 K (permaneciendo a 1 bar) tiene como resultado una transición a Fe γ con estructura fcc. La transición de Fe α a γ también tiene lugar aumentando la presión del Fe y manteniendo la temperatura, por ejemplo, a 800 K.

5.5 Radios metálicos

El *radio metálico*, r_{metal}, se define como la mitad de la distancia entre los átomos vecinos más cercanos en una red metálica en estado sólido. Sin embargo, los datos estructurales para diferentes polimorfos del mismo metal indican que r_{metal} varía con el número de coordinación. Por ejemplo, la proporción de la dis-

[†] Para un estudio más detallado sobre el origen de la estructura ccp distorsionada del indio y una visión global de las estructuras de los metales del grupo 13, *véase*: U. Häussermann *et al.* (1999) *Angewandte Chemie International Edition, in English*, vol. 38, p. 2017; U. Häussermann *et al.* (2000) *Angewandte Chemie International Edition, in English*, vol. 39, p. 1246.

[‡] Aunque a menudo se hace referencia a «presión atmosférica», la IUPAC ha definido la presión de 1 bar (1.00×10^5 Pa) como *presión estándar*. Hasta 1982, la presión estándar era 1 atmósfera (1 atm = 101 300 Pa) y esta presión se utiliza todavía en algunas tablas de datos físicos.

tancia interatómica (y, por tanto, de r_{metal}) en un polimorfo bcc con respecto a la de las formas con empaquetamiento compacto del mismo metal es 0.97:1.00, lo que corresponde a un cambio en el número de coordinación de 8 a 12. Si el número de coordinación disminuye más, r_{metal} también disminuye:

Número de coordinación	12	8	6	4
Radio relativo	1.00	0.97	0.96	0.88

El *radio metálico* es la mitad de la distancia entre los átomos *vecinos más cercanos* en una red metálica en estado sólido y depende del número de coordinación.

Los valores de r_{metal} recogidos en la Tabla 5.2 se refieren a centros metálicos con número de coordinación 12; como no todos los metales adoptan realmente estructuras con número de coordinación 12 para los átomos, algunos valores de r_{metal} han sido estimados. Es obvio que se necesita un conjunto de datos *consistente* si se quieren realizar comparaciones significativas en una secuencia periódica de elementos. Los valores de r_{metal} (Tabla 5.2) aumentan al descender en los grupos 1, 2, 13 y 14. En cada una de las tríadas de elementos del bloque *d*, r_{metal} en general aumenta al pasar del elemento de la primera fila al de la segunda, pero cambia muy poco al pasar del metal de la segunda al de la tercera fila. Esta última observación se debe a la presencia de nivel 4*f* lleno y la denominada *contracción lantánida* (*véanse* y).

Ejemplo resuelto 5.1 Radios metálicos

Utilizar los valores de r_{metal} de la Tabla 5.2 para deducir un valor apropiado para el radio metálico (a) r_K en K metálico a 298 K y 1 bar de presión y (b) r_{Sn} en Sn α. ¿La respuesta del apartado (b) es consistente con la distancia interatómica de 280 pm observada en Sn α?

Los valores de r_{metal} de la Tabla 5.2 se refieren a átomos metálicos con coordinación 12; los valores de K y Sn son 235 y 158 pm, respectivamente.

(a) La estructura de K a 298 K y 1 bar de presión es bcc y el número de coordinación de cada átomo de K es 8. A partir de los radios relativos dados en el texto:

$$\frac{r_{\text{coordinación 12}}}{r_{\text{coordinación 8}}} = \frac{1}{0.97}$$

El radio adecuado para un átomo de K en una red bcc es:

$$r_{\text{coordinación 8}} = 0.97 \times (r_{\text{coordinación 12}}) = 0.97 \times 235 = 228 \text{ pm}$$

(b) En Sn α, cada átomo de Sn tiene coordinación 4. A partir de los radios relativos dados en el texto:

$$\frac{r_{\text{coordinación 12}}}{r_{\text{coordinación 4}}} = \frac{1}{0.88}$$

El radio para un átomo de Sn en Sn α se estima a partir de:

$$r_{\text{coordinación 4}} = 0.88 \times (r_{\text{coordinación 12}}) = 0.88 \times 158 = 139 \text{ pm}$$

La distancia interatómica es el doble del valor de r_{metal} y por tanto el valor calculado de 278 pm para la distancia Sn–Sn, concuerda bien con el valor observado de 280 pm.

Ejercicios de autoevaluación

Utilizar los datos de la Tabla 5.2

1. Estimar el valor del radio metálico, r_{Na}, para el Na metálico (298 K, 1 bar). [*Respuesta* 185 pm]
2. La separación internuclear de dos átomos de Na en el metal (298 K, 1 bar) es 372 pm. Estimar el valor de r_{metal} apropiado para una coordinación 12. [*Respuesta* 192 pm]

5.6 Puntos de fusión y entalpías estándar de atomización de los metales

Los puntos de fusión de los elementos metálicos se dan en la Tabla 5.2 donde se observan fácilmente tendencias periódicas. Los metales con puntos de fusión más bajos están en los grupos 1, 12, 13 (a excepción de Al), 14 y 15. Estos metales son por lo general los que *no* adoptan estructuras de empaquetamiento compacto en estado sólido. Los puntos de fusión especialmente bajos de los metales alcalinos (y en consecuencia valores bajos de la entalpía estándar de fusión que van de 3.0 kJ mol^{-1} para Li a 2.1 kJ mol^{-1} para Cs) a menudo dan lugar a interesantes observaciones prácticas. Por ejemplo, cuando se deja caer un trozo de potasio en el agua tiene lugar la reacción exotérmica 5.1 que proporciona suficiente energía térmica para fundir el metal que queda sin reaccionar; el potasio fundido continúa reaccionando vigorosamente.

$$2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2 \qquad (5.1)$$

Los valores de entalpía estándar de atomización, ΔH_a° (298 K), (o sublimación) de la Tabla 5.2 se refieren a los procesos definidos en la Ecuación 5.2 y corresponden a la destrucción de la red metálica. El mercurio es una excepción ya que es líquido a 298 K.

$$\frac{1}{n} M_n \text{ (estado estándar)} \rightarrow M(g) \qquad (5.2)$$

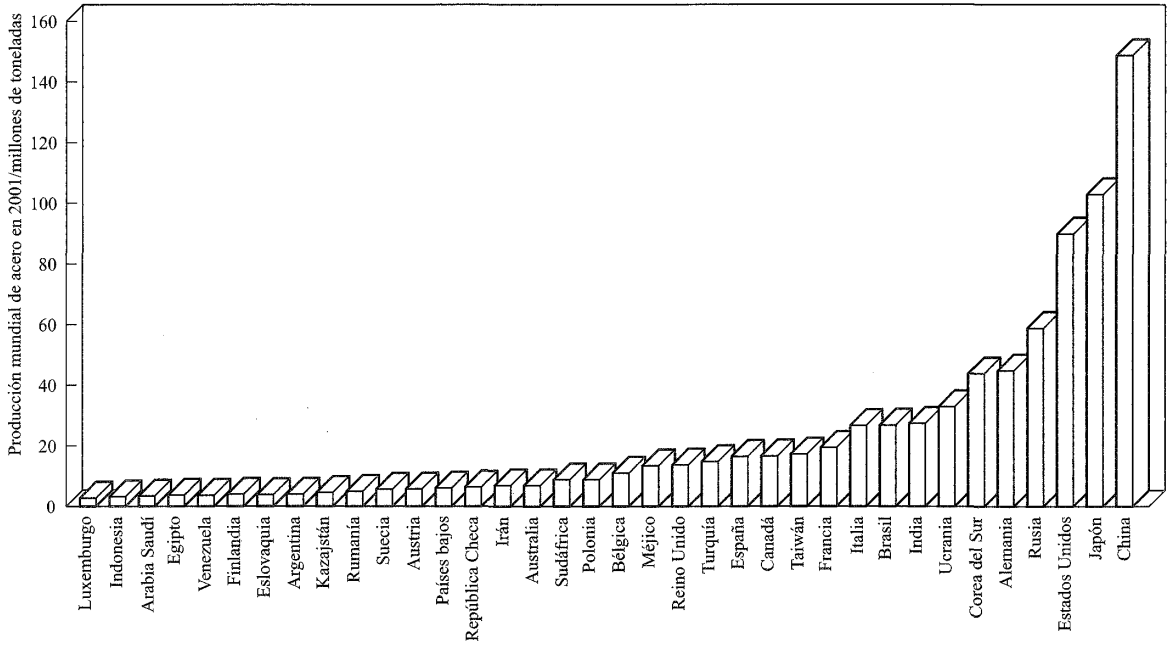
De nuevo, los metales con los valores más bajos de ΔH_a° (298 K) son los que tienen estructuras distintas de las de empaquetamiento compacto. Debido a que ΔH_a° aparece en ciclos termoquímicos como el ciclo de Born-Haber (*véase*), está claro que ΔH_a° es importante para explicar los patrones de reactividad de estos metales.

En general, parece que existe una correlación aproximada entre los valores de ΔH_a° (298 K) y el número de electrones desapareados. En cualquier periodo largo (K a Ga, Rb a Sn y Cs a Bi, en la Tabla 5.2) los valores máximos se alcanzan en la mitad del bloque *d* (con excepción del Mn que tiene la estructura atípica descrita en la).

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 5.1 Producción y reciclado de hierro y acero

Las principales materias primas para la producción comercial de Fe son hematites (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) y siderita ($FeCO_3$) (*véase también* **Sección 21.2**). La extracción del hierro se lleva a cabo en una escala enorme para satisfacer la demanda de los consumidores tanto para el hierro como para el acero. En 2001, China, Japón, Estados Unidos y Rusia encabezaban la producción mundial de acero:



[*Fuente de datos*: www.worldsteel.org]

El proceso de obtención industrial de hierro y acero puede resumirse de la manera siguiente. La mena de hierro se mezcla con caliza ($CaCO_3$) y coque en un alto horno en el que la temperatura varía entre $\approx$750 y 2250 K. El carbono se convierte en CO en la zona de temperatura más elevada, pero tanto C como CO pueden reducir la mena de hierro:

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO$$

$$Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 2Fe + 3CO$$

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$$

La función de la caliza es eliminar impurezas y el producto de estas reacciones es la *escoria* que contiene, por ejemplo, silicato de calcio. El Fe fundido que sale del horno se recoge y se enfría en moldes de sal como *arrabio*, que contiene 2-4% de C además de pequeñas cantidades de P, Si, S y Mn. Después de volver a fundir y moldear, el producto es *hierro colado* que es quebradizo y cuya naturaleza exacta depende de las cantidades relativas de elementos secundarios. Un elevado contenido en Si hace que el C esté en forma de grafito y el hierro colado así formado se llama *hierro colado gris*. Por otra parte, se forma *hierro colado blanco* cuando el contenido en Si es bajo y el carbono está presente en la *cementita*, Fe_3C presente en el diagrama hierro-carbono

El *proceso de pudelación* se utiliza para convertir el hierro colado en hierro forjado; la oxidación de C, S y otras impurezas deja hierro forjado con un contenido de C $<0.2\%$. A diferencia del hierro colado, el hierro forjado es resistente y maleable y se trabaja fácilmente; sus aplicaciones en verjas y enrejados de ventanas y puertas de hierro forjado están muy extendidas.

El hierro puede convertirse en acero por medio del proceso de Bessemer, el de arco eléctrico de Siemens o el de oxígeno básico. El proceso de Bessemer fue el primero que se patentó pero el proceso de arco eléctrico de Siemens y el de oxígeno básico se utilizan en la producción moderna de acero. En el proceso de oxígeno básico, el O_2 oxida el carbono del arrabio, reduciendo su contenido a los niveles requeridos para el acero comercial (*véase* texto principal). En EEUU, el proceso de oxígeno básico utiliza $\geqslant$25% de acero reciclado y produce acero adecuado para, por ejemplo, carrocería de vehículos. El proceso de arco eléctrico se utiliza para producir acero para grandes estructuras (por ejemplo, vigas de puentes) y casi el 100% de este acero es reciclado.

Reciclado

Considerando el periodo de tiempo en el que el acero ha sido producido comercialmente, la importancia del reciclado del acero es solo relativamente reciente. En EEUU, el Instituto para el recilado

del acero fomenta el reciclado de latas de acero, proceso que ha crecido del 15% de latas recuperadas en 1988 a cerca del 60% en 2000; esto corresponde a 18 mil millones de latas en 2000. El acero reciclado puede tener su origen en latas de acero, aparatos domésticos, vehículos y materiales de construcción. En el año 2000 en EEUU se recicló el acero de 14 millones de coches. En términos generales, cada año entre 1988 y 2000 se ha reciclado 64- 69% de acero en EEUU.

Bibliografía adicional

N. N. Greenwood and A. Earnshaw (1997), *Chemistry of the Elements*, 2nd edn, Butterworth-Heinemann, Oxford, p. 1072.

F. J. Berry (1993) «Industria química del hierro y sus compuestos» en *Chemistry of Iron*, ed. J. Silver, Blackie, Glasgow.

5.7 Aleaciones y compuestos intermetálicos

Las propiedades físicas de muchos metales los hacen poco adecuados a efectos de fabricación e ingeniería. Combinando dos o más metales, o metales con no metales, se pueden formar *aleaciones* con propiedades mejoradas como fuerza, maleabilidad, ductilidad, dureza o resistencia a la corrosión. Por ejemplo la adición de Sn al Pb da aleaciones basadas en Pb con aplicaciones para soldadura; variando la proporción Pb:Sn, el punto de fusión de la soldadura puede modificarse y adaptarse a las necesidades de aplicaciones particulares.

Una *aleación* es una mezcla íntima o, en algunos casos, un compuesto de dos o más metales, o de metales y no metales; alear cambia las propiedades físicas y la resistencia a la corrosión, el calor, etc. del material.

Las aleaciones se fabrican combinando los elementos que la componen en estado fundido seguido de enfriamiento. Si el material fundido se somete a un enfriamiento rápido, la distribución de los dos tipos de átomos de metal en la *disolución sólida* será al azar; el elemento en exceso se denomina disolvente y el componente minoritario es el soluto. El enfriamiento lento puede tener como resultado una distribución más ordenada de los átomos de soluto. El tema de las aleaciones no es sencillo y vamos a introducirlo considerando solo las clases de aleaciones de sustitución e intersticiales, y los compuestos intermetálicos.

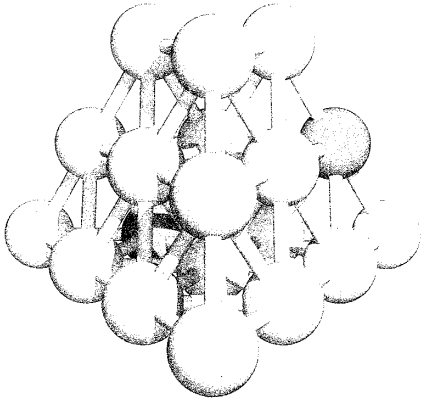


Fig. 5.8 En una aleación de sustitución, algunas de las posiciones de los átomos en la red base (mostrados en gris) están ocupadas por átomos del soluto (mostrados en rojo).

Aleaciones de sustitución

En una aleación de sustitución, los átomos del soluto ocupan posiciones en la red del metal disolvente (Figura 5.8). Para mantener la estructura original de la red del metal base, los átomos de ambos componentes deben ser de tamaño similar. Los átomos del soluto deben también tolerar el mismo entorno de coordinación que los átomos de la red base. Un ejemplo de aleación de sustitución es la plata de ley (utilizada para cuberterías de plata y joyería) que contiene 92.5% Ag y 7.5% Cu; la Ag y el Cu elemental adoptan redes ccp y $r_{metal}(Ag) \approx r_{metal}(Cu)$ (Tabla 5.2).

Aleaciones intersticiales

Una red con empaquetamiento compacto contiene huecos intersticiales tetraédricos *y* octaédricos (*véase*). Suponiendo un modelo de esferas rígidas para la red atómica†, se puede calcular que un átomo de radio 0.41 veces el de los átomos en la disposición compacta puede ocupar un hueco octaédrico, mientras que átomos considerablemente más pequeños pueden acomodarse en los huecos tetraédricos.

Vamos a ilustrar las aleaciones intersticiales estudiando *aceros al carbono* en los cuales los átomos de C ocupan una pequeña proporción de los huecos octaédricos en una red de Fe. El hierro α posee una estructura bcc a 298 K (1 bar de presión) y la transición a Fe γ (fcc) tiene lugar a 1185 K; en el intervalo de 1674 a 1803 K, se observa de nuevo Fe α (Figura 5.7). Los aceros al carbono son muy importantes industrialmente (*véase*) y existen tres tipos básicos designados por su contenido en carbono. El *acero al carbono bajo* contiene entre 0.03 y 0.25% de carbono y se utiliza para chapas de acero, por ejemplo en la industria de los vehículos de motor y en la fabricación de recipientes de acero. El *acero al carbono medio* contiene 0.25-0.70% C y es adecuado para usos como tornillos, tuercas, partes de maquinaria, barras de conexión y rejas. El más fuerte de los aceros al carbono, *acero al carbono alto*, contiene 0.8-1.5% C y es de aplicación en diversas herramientas para cortar y taladrar. Una desventaja de este material es la corrosión de los aceros al carbono, pero puede aplicarse un recubrimiento para inhibir dicha acción. El *acero galvanizado* posee un recubrimiento de Zn;

† Es importante no perder de vista el hecho de que el modelo de esferas rígidas es aproximado y está enfrentado con la visión del átomo por la mecánica ondulatoria.

APLICACIONES

Cuadro 5.2 Acero inoxidable: resistencia a la corrosión por adición de cromo

Los aceros inoxidables son ejemplos de *aceros de aleación*, es decir, los que contienen un metal del bloque *d* además de carbono. Los aceros inoxidables tienen un contenido importante del metal de aleación y tienen un alto valor comercial por su elevada resistencia a la corrosión. Todos contienen un mínimo de 10.5% (en masa) de cromo y la resistencia a la corrosión surge de la formación de una fina capa de Cr_2O_3 ($\approx$13 nm de grosor) en la superficie del acero. La capa de óxido hace que el acero se pasive (*véase* **Sección 9.4**) y se repare a sí mismo, es decir, si parte del recubrimiento de óxido se raya, la oxidación adicional del cromo en el acero repara necesariamente la «herida». Otra propiedad que hace el acero inoxidable comercialmente importante es que puede pulirse hasta tener un acabado satinado o de espejo y esto es muy apreciado en el campo de las cuberterías de acero inoxidable disponibles para el consumidor.

Existen cuatro clases principales de acero inoxidable (austenítico, ferrítico, ferrítico- austenítico (dúplex) y martensítico) y, dentro de ellas, varias calidades diferentes. Los nombres ferrítico y austenítico provienen de su estructura: ferrita (Fe β) y austenita (Fe γ), las redes que acogen los elementos de la aleación. La presencia de Cr promueve la formación de la estructura de ferrita, mientras que la red de austenita se forma cuando se introduce Ni. Mientras que los aceros inoxidables ferríticos y martensíticos son magnéticos, el acero inoxidable austenítico no es magnético. Otros aditivos para algunos aceros inoxidables son molibdeno (que mejora la resistencia a la corrosión) y nitrógeno (que añade fuerza y mejora la resistencia a la corrosión).

Los aceros inoxidables ferríticos contiene por lo común 17% Cr y $\leqslant$0.12% C. Estos aceros se utilizan en aparatos domésticos (por ejemplo, lavadoras y lavavajillas) y en asientos de vehículos. Aumentar el contenido de carbono de los aceros inoxidables ferríticos tiene como resultado la formación de aceros inoxidables martensíticos (que contienen normalmente 11-13% Cr). Estos aceros son fuertes, duros y pueden ser afilados; se utilizan para hacer cuchillos y otras hojas. Los aceros inoxidables austeníticos contienen $\geqslant$7% de níquel (el grado más normal contiene 18% Cr, 9% Ni y $\leqslant$0.08% C) y son dúctiles lo que los hace adecuados para la fabricación de tenedores y cucharas. La dureza y facilidad de soldadura de los aceros inoxidables austeníticos conducen a su uso generalizado en la industria. En el hogar, los aceros inoxidables austeníticos se utilizan en procesadores de alimentos y fregaderos de cocina. La combinación de aceros inoxidables ferríticos y austeníticos conduce a los aceros inoxidables dúplex (22% Cr, 5% Ni, 3% Mo, 0.15% N, $\leqslant$0.03% C) con propiedades que los hace adecuados para su uso en, por ejemplo, depósitos de agua caliente. Otras modificaciones a las principales clases de acero inoxidable conducen a calidades adicionales para aplicaciones especiales.

Los aceros inoxidables aparecen en cualquier faceta de nuestra vida, desde artículos de consumo (especialmente en la cocina donde son esenciales la limpieza y la resistencia a la corrosión) hasta depósitos de almacenaje industrial, componentes de plantas químicas, componentes de vehículos incluyendo tubos de escape y convertidores catalíticos (*véase* **Sección 26.6**) y una amplia gama de componentes industriales resistentes a la corrosión. Los proyectos de edificios también utilizan ampliamente aceros inoxidables, tanto en construcción como en las partes decorativas exteriores.

Bibliografía adicional

Página web: www.worldstainless.org

Información relacionada: **Cuadro 21.1** Cromo: recursos y reciclado.

el Zn tiene una *fuerza mecánica* baja pero una elevada resistencia a la corrosión, lo cual combinado con la elevada *fuerza mecánica* del acero, hace que el acero galvanizado satisfaga las demandas de muchas aplicaciones industriales. Si se raya el recubrimiento de Zn dejando al descubierto el Fe de abajo, es el Zn el que se oxida antes que el Fe; la capa de Zn rascada se comporta como un *ánodo de sacrificio* (*véase*).

Un método alternativo para mejorar las propiedades del acero es formar una aleación con otro metal, M; esto combina las estructuras de la aleación intersticial y de sustitución, el C ocupa los huecos en la red de Fe y M ocupa las posiciones de la red. El *acero inoxidable* es un ejemplo de *acero de aleación* y se estudia más en el . Para una resistencia de alta duración (por ejemplo, en vías férreas o de tranvías), el Mn se alea con acero. Otros aceros de aleación contienen Ti, V, Co o W y cada uno de los metales soluto confiere propiedades específicas al producto acabado. Se describen aceros específicos en las y .

Compuestos intermetálicos

Cuando el material fundido de algunas mezclas de metal solidifica, la aleación formada puede poseer un tipo definido de red diferente a las de los metales puros. Dichos sistemas se clasifican como *compuestos intermetálicos*, por ejemplo el latón β, CuZn. A 298 K, el Cu tiene una red fcc y el Zn tiene una estructura relacionada con una disposición hcp, pero el latón β adopta una estructura bcc. La proporción relativa de los dos metales es crucial para que la aleación sea descrita como un compuesto intermetálico. Las aleaciones llamadas «latón» pueden tener composición variable; la fase α es una aleación de sustitución que posee la estructura fcc del Cu, funcionando el Zn como soluto. El latón β existe con estequiometrías Cu:Zn aproximadamente 1:1, pero aumentar el porcentaje de Zn conduce a una transición de fase a latón γ (a veces escrito como Cu_5Zn_8, aunque la composición no es fija), seguida de una

transición a latón ε que tiene una estequiometría aproximada de 1:3.†

5.8 Enlace en metales y semiconductores

Si consideramos los diferentes tipos de estructuras adoptadas por los metales y después intentamos proporcionar un modelo para el enlace localizado metal-metal, nos encontramos con un problema: no hay suficientes orbitales en la capa de valencia o electrones para cada átomo de metal para formar enlaces de dos centros dos electrones con todos sus vecinos. Por ejemplo, un metal alcalino tiene ocho vecinos cercanos (Tabla 5.2), pero solo un electrón de valencia. Debemos, por tanto, utilizar un modelo de enlace con orbitales multicéntricos (*véanse*). Además el hecho de que los metales sean buenos conductores eléctricos significa que los orbitales multicéntricos deben extenderse por todo el cristal metálico para que podamos explicar la movilidad de los electrones. Se han descrito varias teorías de enlace siendo la más general la *teoría de bandas*. Antes de discutir la teoría de bandas, repasaremos los conceptos de *conductividad* y *resistividad eléctricas*.

Conductividad y resistividad eléctricas

Un *conductor eléctrico* ofrece una baja resistencia (medida en ohmios, Ω) al flujo de una corriente eléctrica (medida en amperios, A).

La resistividad eléctrica de una sustancia mide su resistencia a una corriente eléctrica (Ecuación 5.3); para un hilo conductor de sección transversal uniforme, la resistividad (ρ) se da en ohmio metro (Ω m).

$$\text{Resistencia (en } \Omega) = \frac{\text{resistividad (en } \Omega\text{ m)} \times \text{longitud del hilo conductor (en m)}}{\text{área de la sección transversal del hilo conductor (en m}^2\text{)}}$$

$$R = \frac{\rho \times l}{a} \qquad (5.3)$$

La Figura 5.9 muestra la variación de la resistividad con la temperatura, para tres metales. En todos los casos ρ aumenta con la temperatura y la conductividad eléctrica (que es la inversa de la resistencia) disminuye al aumentar la temperatura. Esta propiedad distingue un metal de un *semiconductor*, que es un material en el que la conductividad eléctrica aumenta al aumentar la temperatura (Figura 5.10).

La *conductividad eléctrica* de un metal disminuye con la temperatura; la de un semiconductor aumenta con la temperatura.

† La variación de fases con la temperatura y la estequiometría Cu:Zn es más compleja de lo que sugiere esta descripción; *véase* N. N. Greenwood and A. Earnshaw (1997) *Chemistry of the Elements*, 2nd edn, Butterworth-Heinemann, Oxford, p. 1178.

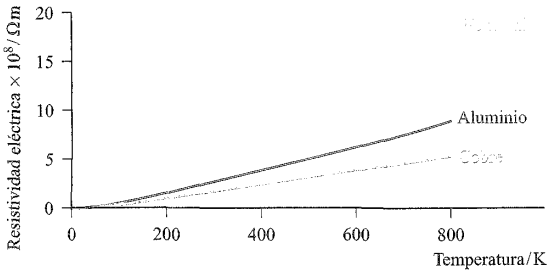


Fig. 5.9 Un metal se caracteriza por el hecho de que su *resistividad eléctrica aumenta* al aumentar la temperatura, es decir, su *conductividad eléctrica disminuye* al aumentar la temperatura.

Teoría de bandas de los metales y aislantes

El concepto fundamental de la teoría de bandas es considerar la energía de los orbitales moleculares en un conjunto de átomos metálicos. Un diagrama OM que describe el enlace en un sólido metálico se caracteriza por tener grupos de OM (es decir, *bandas*) que están muy próximos en energía. Podemos ver fácilmente cómo se originan las bandas construyendo un diagrama OM aproximado para el metal litio, Li_n.

El orbital de valencia de un átomo de Li es el orbital atómico 2*s*; la Figura 5.11 muestra diagramas OM esquemáticos para la formación de especies que incorporan números diferentes de átomos de Li (*véase*). Si se combinan dos átomos de Li, el solapamiento de los dos orbitales atómicos 2*s* conduce a la formación de dos OM; si se combinan tres átomos de Li, se forman tres OM y así sucesivamente. Para *n* átomos de Li hay *n* OM pero como los orbitales atómicos 2*s* poseen la misma energía, las energías de los OM resultantes están muy próximas y por eso se les califica de *banda* de orbitales. Ahora vamos a aplicar el principio de *aufbau* y a considerar la ocupación de los OM de la Figura 5.11. Cada átomo de Li contribuye con un electrón; en Li_2 esto supone que el OM más bajo está lleno y en Li_3 el OM más bajo está totalmente ocupado y el siguiente OM está semilleno. En Li_n la banda debe estar semillena. Debido a que la banda de OM en Li_n contiene contribuciones de todos los átomos de Li, el modelo proporciona una representación deslocalizada del enlace en el metal. Además, como los niveles de energía de los OM de la banda están muy próximos unos de otros y no todos los OM están ocupados en el estado fundamental, los electrones pueden trasladarse a los OM va-

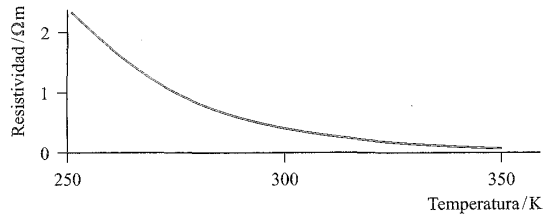


Fig. 5.10 Un semiconductor, como el germanio, se caracteriza por el hecho de que su resistividad eléctrica *disminuye* cuando aumenta la temperatura; así, su conductividad eléctrica *aumenta* al aumentar la temperatura.

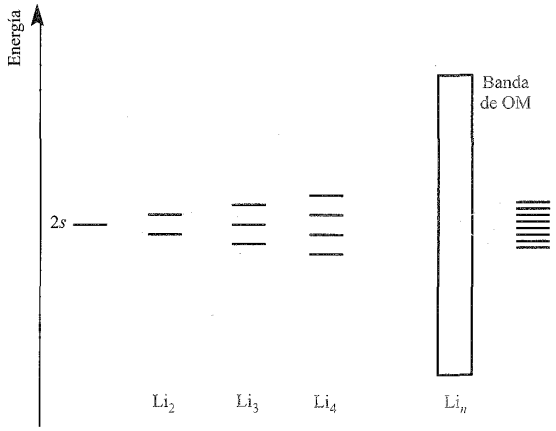


Fig. 5.11 La interacción de dos orbitales atómicos 2*s* en Li_2 conduce a la formación de dos OM. Con tres átomos de Li, se forman tres OM y así sucesivamente. Para Li_n, hay *n* orbitales moleculares pero como los orbitales atómicos 2*s* poseen todos la misma energía, las energías de los OM están muy próximas y constituyen una *banda* de orbitales.

cantes *dentro de la banda* bajo la influencia de un campo eléctrico. A causa de esta deslocalización, podemos fácilmente razonar el movimiento de electrones de un átomo de Li a otro y comprender por qué se produce la conductividad eléctrica. Este modelo indica que la conductividad eléctrica es una propiedad característica de *bandas parcialmente llenas*, de OM. En teoría, no debería oponerse resistencia al flujo de una corriente si los núcleos están dispuestos en las posiciones de una red perfectamente ordenada y el incremento en la *población térmica* de los niveles de mayor energía en la banda a temperaturas elevadas, podría hacer esperar un aumento de la conductividad eléctrica. En la práctica sin embargo, las vibraciones térmicas de los núcleos producen resistencia eléctrica y este efecto está suficientemente ampliado a temperaturas elevadas como para traducirse en una *disminución* de la conductividad del metal al aumentar la temperatura.

Una *banda* es un grupo de OM en el que la diferencia de energía entre ellos es tan pequeña que el sistema se comporta como si fuese posible dentro de la banda una variación de energía continua, no cuantizada.

El modelo que se acaba de describir para el Li está excesivamente simplificado; también se forman bandas por solapamiento de orbitales atómicos de mayor energía (sin ocupar) y la banda 2*p* en realidad se solapa con la banda 2*s* en alguna medida ya que la separación *s*-*p* en el Li atómico es relativamente pequeña. Esto también se cumple para el Be y, por supuesto, tiene gran importancia ya que la configuración electrónica en el estado fundamental del Be es $[He]2s^2$; si la separación de energía de las bandas 2*s* y 2*p* en el Be fuese grande, la banda 2*s* estaría totalmente llena y el Be sería un aislante. En realidad, las bandas 2*s* y 2*p* se solapan y generan, en efecto, una única banda parcialmente llena que confiere al Be su carácter metálico. La Figura 5.12a-c ilustra que:

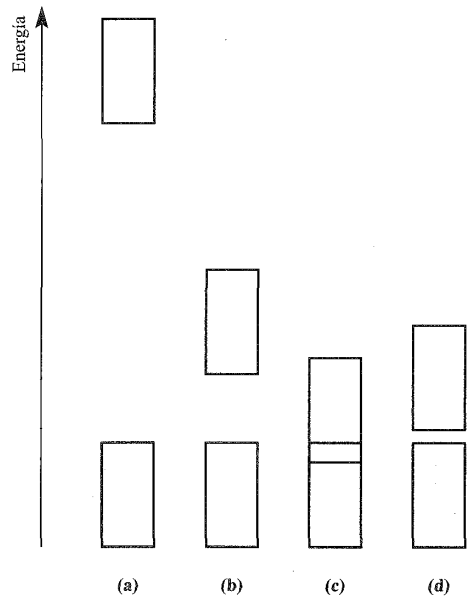


Fig. 5.12 Energía relativa de bandas ocupadas y vacías en (a) un aislante, (b) un metal en el cual la banda más baja está solo *parcialmente* ocupada, (c) un metal en el cual las bandas ocupada y vacía se solapan y (d) un semiconductor.

- una banda totalmente ocupada, separada de la siguiente (vacía) por una diferencia grande de energía (*band gap*) conduce a que el material sea un aislante;
- una banda parcialmente ocupada conduce a que el material sea metálico;
- el carácter metálico también es consistente con el solapamiento entre una banda ocupada y otra vacía.

Un *band gap* o separación entre bandas tiene lugar cuando hay una diferencia de energía considerable entre dos bandas.

El nivel de Fermi

El nivel de energía del orbital ocupado más alto en un metal en el cero absoluto se denomina *nivel de Fermi*. A esta temperatura, se cumple la configuración electrónica predicha por el principio de *aufbau* y de esta manera, para el Li por ejemplo, el nivel de Fermi está situado exactamente en el centro de la banda medio llena. Para otros metales, el nivel de Fermi está situado en el centro de la banda o cerca de él. A temperaturas por encima de 0 K, los electrones pueblan térmicamente los OM justo por encima del nivel de Fermi y algunos niveles de energía justo por debajo de él permanecen desocupados. En el caso de un metal, las poblaciones térmicas de los diferentes estados de energía no pueden describirse en términos de una distribución de Boltzmann, sino que vienen dadas por la *distribución de Fermi-Dirac*.[†]

[†] Para un tratamiento matemático de la estadística de Fermi-Dirac, *véase* el Apéndice 17 en M. Ladd (1994) *Chemical Bonding in Solids and Fluids*, Ellis Horwood, Chichester.

Teoría de bandas de los semiconductores

La Figura 5.12d ilustra una situación en la cual una banda totalmente ocupada está separada de otra desocupada por un *pequeño band gap*. Esta propiedad caracteriza a un *semiconductor*. En este caso, la conductividad eléctrica depende de si hay suficiente energía disponible para la población térmica de la banda superior y de ahí se deduce que la conductividad aumenta al elevar la temperatura. En la sección siguiente examinamos más detenidamente los tipos y propiedades de los semiconductores.

5.9 Semiconductores

Semiconductores intrínsecos

En la estructura macromolecular del diamante, silicio, germanio y estaño α, cada átomo está en posición tetraédrica (*véase*). Un átomo de cada elemento proporciona cuatro orbitales de valencia y cuatro electrones de valencia y, en el grueso del elemento, esto lleva a la formación de una banda totalmente llena y una banda sin ocupar en un nivel de mayor energía. El *band gap* correspondiente puede medirse por métodos espectroscópicos ya que es igual a la energía necesaria para promover un electrón a través del espacio interbandas. Para el C, Si, Ge y Sn α, el *band gap* es 520, 106, 64 y 8 kJ mol^{-1}, respectivamente. La variación al bajar en el grupo 14 lleva a que el C es aislante, mientras que para el Sn α la estructura de la banda se acerca a la de una banda única parcialmente ocupada y este alótropo del Sn tiende a ser metálico.

Si, Ge y Sn α se clasifican como *semiconductor intrínseco* y la extensión en que está ocupada la banda superior aumenta al hacerlo la temperatura. Los electrones presentes en la banda de *conducción* superior actúan como portadores de carga y esto hace que el semiconductor pueda conducir la electricidad. Además, la eliminación de electrones de la banda de *valencia* inferior crea *huecos positivos* a los cuales pueden trasladarse los electrones, lo que lleva de nuevo a la capacidad para conducir carga.

Un *portador de carga* en un *semiconductor* es o un hueco positivo o un electrón que puede conducir la electricidad.

Semiconductores extrínsecos (tipo n y tipo p)

Las propiedades semiconductoras de Si y Ge pueden ser incrementadas mediante el *dopaje* de estos elementos con átomos de un elemento del grupo 13 o del grupo 15. El dopaje consiste en la introducción de solo una mínima proporción de átomos dopantes, menos de 1 en 10^6 y, en primer lugar, se necesita producir Si y Ge sumamente puros. La reducción de SiO_2 en un horno eléctrico da Si y se utiliza el proceso Czochralski (*véase*) para retirar cristales individuales de Si del material fundido. Describiremos cómo se introducen los elementos dopantes en los semiconductores en la .

APLICACIONES

Cuadro 5.3 Producción de silicio puro para semiconductores

Los semiconductores requieren el uso de silicio de extraordinaria pureza. El elemento no se encuentra en la naturaleza en estado nativo y sus principales fuentes son los minerales de sílice (SiO_2) y silicatos. El silicio puede extraerse de la sílice por reducción con carbono en un horno eléctrico, pero el producto es demasiado impuro para la industria de los semiconductores. Se utilizan diferentes métodos de purificación pero, de ellos, dos son importantes para producir cristales individuales de Si.

Fusión por zonas

Empezando con una barra policristalina de Si, se funde una pequeña zona (perpendicular a la dirección de la barra). El punto central de la zona se va moviendo gradualmente a lo largo de la barra; en condiciones cuidadosamente controladas, el enfriamiento, que tiene lugar detrás de la zona de fusión, produce monocristales mientras las impurezas se trasladan a lo largo de la barra con el material fundido. Desde los primeros experimentos que desarrollaron esta técnica en la década de 1950, el método ha sido adaptado comercialmente y supone hacer pasar muchas veces la zona de fusión a lo largo de la barra de silicio antes de que se obtengan cristales adecuados para su uso en semiconductores.

El proceso Czochralski

El principio del proceso Czochralski es retirar cristales individuales de Si del elemento fundido. En primer lugar se utiliza la descomposición térmica de $SiHCl_3$ ultrapuro para obtener Si de elevada pureza y después el elemento policristalino o en polvo se coloca en un crisol, rodeado por un dispositivo de calefacción. En condiciones controladas se pueden retirar monocristales (≈2-3 cm de diámetro) del Si fundido; el hilo de extracción unido al cristal en crecimiento se hace girar en dirección contraria a la del crisol; las condiciones están planeadas para proporcionar una distribución uniforme en el cristal de cualquier impureza que pueda quedar. El material del crisol obviamente es crucial; por ejemplo si se utiliza cuarzo, pueden introducirse átomos de O en los cristales de Si.

Bibliografía adicional

Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry (1984), *Silicon* Part A1 «History», System number 15, Springer-Verlag, Berlin, p. 51.

T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Viano, P. C. Gibbons and W. E. Buhro (1995) *Science*, vol. 270, p. 1791.

Véase también: Sección 13.6 (hidruros de los elementos del grupo 14) y Sección 27.6 (deposición química en fase vapor).

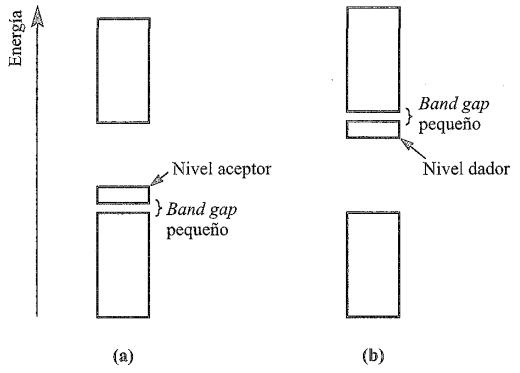


Fig. 5.13 (a) En un semiconductor de tipo p (por ejemplo Si dopado con Ga), la conductividad eléctrica se origina por la población térmica de un nivel aceptor que deja espacios libres (huecos positivos) en la banda inferior. (b) En un semiconductor de tipo n (por ejemplo Si dopado con As), un nivel dador está próximo en energía a la banda de conducción.

Los *semiconductores extrínsecos* contienen dopantes; un *dopante* es una impureza introducida en un semiconductor en cantidades mínimas para incrementar su conductividad eléctrica.

En el Si dopado con Ga, la sustitución de un átomo de Si (grupo 14) por uno de Ga (grupo 13) en el sólido produce una posición deficiente en electrones. Esto introduce un nivel discreto, sin ocupar en la estructura de la banda (Figura 5.13a). El *band gap* que separa este nivel de la banda ocupada más baja es pequeño (≈ 10 kJ mol^{-1}) y es posible la población térmica del *nivel aceptor*. Los niveles aceptores siguen siendo discretos si la concentración de átomos de Ga es baja y en estas circunstancias los electrones en ellos no contribuyen directamente a la conductancia eléctrica del semiconductor. Sin embargo, los huecos positivos dejados en la banda de valencia actúan como portadores de carga; se puede pensar bien en términos de un electrón que se traslada al hueco, dejando por tanto otro hueco al cual puede moverse otro electrón, o en términos del movimiento de los huecos positivos (en dirección opuesta a la migración de electrones). Esto da lugar a un semiconductor de *tipo p* (*p* significa positivo). Otros elementos dopantes del grupo 13 para el Si son B y Al.

En el Si dopado con As, reemplazar un átomo de Si (grupo 14) por uno de As (grupo 15) introduce una posición rica en electrones. Los electrones extra ocupan un nivel discreto por debajo de la banda de conducción (Figura 5.13b) y, debido al pequeño *band gap* (≈ 10 kJ mol^{-1}), los electrones del *nivel dador* pueden poblar térmicamente la banda de conducción donde están libres para moverse. La conducción eléctrica puede describirse en términos del movimiento de electrones cargados negativamente y esto genera un semiconductor de *tipo n* (*n* significa negativo). De la misma forma pueden utilizarse átomos de fósforo como dopantes en el silicio.

Los semiconductores de tipo n y p son *semiconductores extrínsecos* y sus propiedades precisas se controlan con la elección y la concentración del elemento dopante. Los semiconductores se tratan más a fondo en la [illegible].

5.10 Tamaño de los iones

Antes de embarcarnos en la discusión de la estructura de los sólidos iónicos, debemos decir algo sobre el tamaño de los iones y definir el término *radio iónico*. El proceso de ionización (por ejemplo, Ecuación 5.4) tiene como resultado una contracción de la especie debido al aumento de la carga nuclear efectiva. De manera análoga, cuando un átomo gana un electrón (por ejemplo, Ecuación 5.5), el desequilibrio entre el número de protones y electrones causa que el anión sea más grande que el átomo original.

$$Na(g) \rightarrow Na^+(g) + e^- \quad (5.4)$$

$$F(g) + e^- \rightarrow F^-(g) \quad (5.5)$$

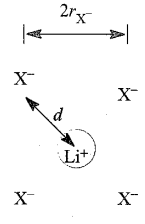
Radios iónicos

Aunque desde el punto de vista de la mecánica ondulatoria el radio de un ion individual no tiene una importancia física precisa, a efectos de cristalografía descriptiva, es conveniente disponer de una recopilación de valores obtenidos a partir de las medidas de distancias interatómicas en compuestos «iónicos». Los valores de *radio iónico* (r_{ion}) pueden obtenerse a partir de datos de difracción de rayos X. Sin embargo, los datos experimentales solo dan la *distancia internuclear* y por lo general se toma ésta como la suma de los radios iónicos del catión y del anión (Ecuación 5.6).

$$\text{Distancia internuclear entre un catión y el anión más próximo en una red} = r_{\text{catión}} + r_{\text{anión}} \quad (5.6)$$

La Ecuación 5.6 supone un modelo de esferas rígidas para los iones, con iones de carga opuesta en contacto entre sí en la red cristalina. El uso de dicha aproximación significa que la asignación de radios individuales es un tanto arbitraria. Entre muchos enfoques a este problema, mencionaremos tres.

Landé supuso que en las estructuras en estado sólido de los haluros de litio, LiX, los aniones estaban en contacto entre sí (*véanse* [illegible] y [illegible] con la discusión que la acompaña). Landé tomó la mitad de cada distancia anión-anión como radio de ese anión y a continuación obtuvo r_{Li^+} sustituyendo en la Ecuación 5.6 los valores de r_{X^-} y las distancias internucleares Li–X medidas.



$$d = r_{Li^+} + r_{X^-} \quad (5.1)$$

Pauling consideró una serie de haluros de metales alcalinos cuyos miembros contenían iones isoelectrónicos (NaF, KCl,

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 5.4 Reglas de relación de radios

Las estructuras de muchos cristales iónicos pueden razonarse *en primera aproximación* considerando el tamaño relativo y el número relativo de los iones presentes. Para iones monoatómicos, los cationes son *normalmente* más pequeños que los aniones (*véase* Apéndice 6), aunque ejemplos como KF y CsF muestran que esto no siempre es así. La *relación de radios* $\frac{r_+}{r_-}$ puede utilizarse para hacer un primer cálculo del probable número de coordinación y de la geometría alrededor del catión utilizando un conjunto de reglas sencillas:

Valor de $\frac{r_+}{r_-}$	Número de coordinación del catión predicho	Geometría de coordinación del catión predicha
<0.15	2	Lineal
0.15-0.22	3	Trigonal plana
0.22-0.41	4	Tetraédrica
0.41-0.73	6	Octaédrica
>0.73	8	Cúbica

Para una estequiometría dada de un compuesto, las predicciones sobre el tipo de coordinación del catión, hacen necesariamente predicciones sobre el tipo de coordinación del anión. El uso de la relación de radios tiene éxito pero hay *muchas* limitaciones. Podemos ilustrar esto tomando como ejemplo los haluros del grupo 1. Los radios iónicos son los siguientes:

Cation	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
r_+/pm	76	102	138	149	170

Anion	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
r_-/pm	133	181	196	220

Para LiF, la relación de radios es 0.57 y por tanto predice una coordinación octaédrica para el catión Li^+; para LiF, esto corresponde a una red del tipo NaCl, lo que está de acuerdo con la estructura observada. De hecho todos los haluros del grupo 1 (excepto CsCl, CsBr y CsI) a 298 K y 1 bar de presión adoptan la estructura del tipo NaCl; CsCl, CsBr y CsI adoptan la red del tipo CsCl. Las reglas de relación de radios predicen la estructura correcta solo en algunos casos; predicen una coordinación tetraédrica para los cationes en LiBr y LiI y una coordinación cúbica en NaF, KF, KCl, RbF, RbCl, RbBr y CsF (además de CsCl, CsBr y CsI). Las reglas de relación de radios hacen solo una predicción para un cristal iónico y algunos compuestos experimentan cambios de fase según las condiciones de temperatura y presión; por ejemplo, cuando CsCl sublima sobre una superficie amorfa cristaliza en la estructura de NaCl y, en condiciones de presión elevada, RbCl adopta una red del tipo CsCl.

RbBr, CsI). Para repartir los radios iónicos, supuso que el radio de cada ion era inversamente proporcional a su carga nuclear real menos una cantidad debida a efectos de apantallamiento. Estos últimos se estimaron utilizando las reglas de Slater (*véase*).

Goldschmidt y, más recientemente, Shannon y Prewitt, se concentraron en el análisis de los datos experimentales (principalmente fluoruros y óxidos) con el objetivo de obtener un conjunto de radios iónicos que, al combinarlos por parejas (Ecuación 5.6), reprodujesen las distancias internucleares observadas. A la vista de la naturaleza aproximada del concepto de radio iónico, no se le debe dar gran importancia a pequeñas diferencias en los valores citados mientras se mantenga la consistencia en cada conjunto de datos. Además, debe esperarse que el tamaño iónico dependa algo del número de coordinación, si tenemos en cuenta las diferentes interacciones electrostáticas que un ion determinado experimenta, en distintos ambientes de un cristal iónico; r_{ion} para un ion determinado aumenta ligeramente al aumentar el número de coordinación.

En el Apéndice 6 se dan valores de radios iónicos para iones seleccionados. Los radios iónicos se citan a veces para especies tales como Si^{4+} y Cl^{7+}, pero dichos datos son muy forzados. La suma de las energías de ionización apropiadas de Si y Cl (9950 y 39 500 kJ mol^{-1}, respectivamente) hace inconcebible que existan tales iones en especies estables. No obstante, puede calcularse un valor para el radio de «Cl^{7+}» restando $r_{O^{2-}}$ de la distancia internuclear Cl–O en $[ClO_4]^-$.

Debemos mencionar que en unos pocos casos en los que la variación de la densidad electrónica en un cristal ha sido determinada con precisión (por ejemplo NaCl), la densidad electrónica mínima no se produce de hecho a distancias de los núcleos indicadas por los radios iónicos de uso general; por ejemplo en LiF y NaCl, los mínimos se encuentran a 92 y 118 pm del núcleo del catión, mientras que los valores tabulados de r_{Li^+} y r_{Na^+} son 76 y 102 pm, respectivamente. Dichos datos dejan claro que discutir estructuras de red en términos de la relación de radios iónicos es, como mucho, solo una guía aproximada. Por esta razón, vamos a restringir la discusión de las *reglas de relación de radios* a la del Cuadro 5.4.

Tendencias periódicas en radios iónicos

La Figura 5.14 ilustra las tendencias en los radios iónicos al bajar en grupos representativos y al atravesar la primera serie *d*. En cada caso r_{ion} corresponde a un ion con coordinación 6. El tamaño del catión aumenta al bajar en los grupos 1 y 2, como lo hace el tamaño del anión al bajar en el grupo 17. La Figura 5.14 también permite comparar el tamaño relativo de cationes y aniones de los haluros de metales alcalinos y alcalinotérreos (*véase*).

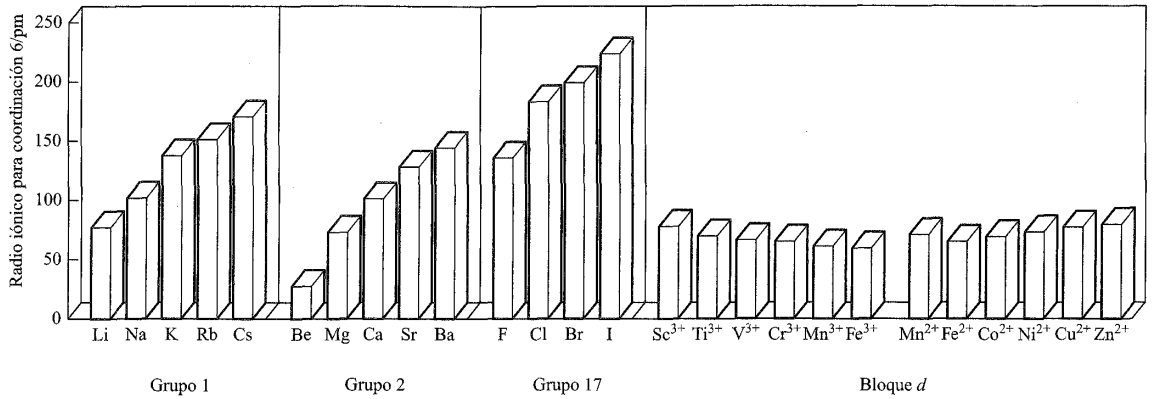


Fig. 5.14 Tendencias en los radios iónicos, r_{ion}, de los iones metálicos de los grupos 1 y 2, los aniones del grupo 17 y los iones de metales de la primera serie *d*.

La parte derecha de la Figura 5.14 ilustra la pequeña variación de tamaño para los iones M^{3+} y M^{2+} de los metales del bloque *d*. Como era de esperar, la disminución de la carga nuclear efectiva al pasar de Fe^{3+} a Fe^{2+} y de Mn^{3+} a Mn^{2+}, causa un aumento de r_{ion}.

5.11 Redes iónicas

En esta sección se describen algunos tipos comunes de estructuras adoptadas por compuestos iónicos de fórmula general MX, MX_2 o M_2X así como la del mineral *perovsquita*, $CaTiO_3$. Dichas estructuras normalmente se determinan por métodos de difracción de rayos X (*véase*). Los diferentes iones dispersan los rayos X en diferente medida dependiendo del número total de electrones en el ion y, en consecuencia, pueden distinguirse diferentes tipos de iones entre sí. El uso de métodos de difracción de rayos X tiene de hecho algunas limitaciones. En primer lugar, la localización de átomos ligeros (por ejemplo, H) en presencia de átomos mucho más pesados es difícil y, a veces, imposible. La difracción de neutrones (en la cual los neutrones son difractados por los *núcleos*) puede utilizarse como técnica complementaria. En segundo lugar, la difracción de rayos X rara vez puede identificar el estado de ionización de la especie presente; solo para unas pocas sustancias (por ejemplo, NaCl) se ha determinado la distribución de densidad electrónica con la suficiente precisión para este propósito.

En toda nuestra discusión, nos referiremos a redes «iónicas», suponiendo la presencia de iones discretos. Aunque se utiliza un

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

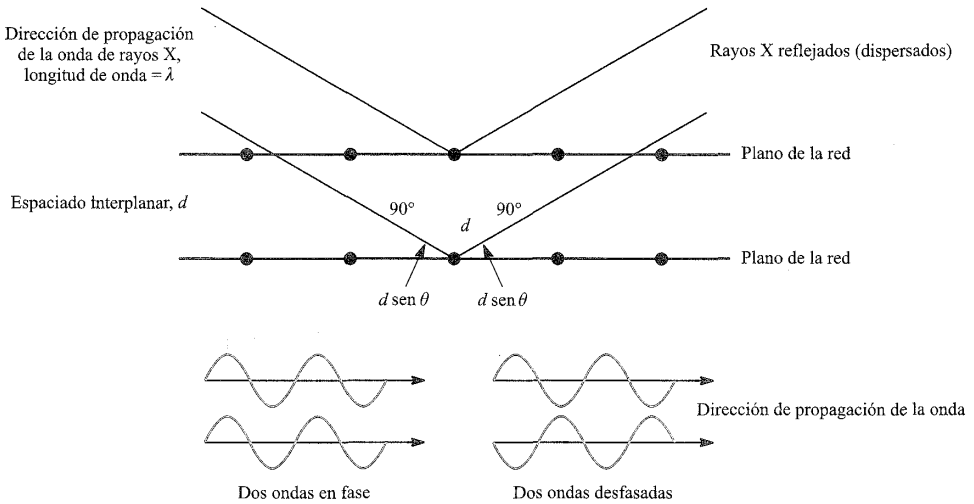
Cuadro 5.5 Determinación de estructuras: difracción de rayos X

El método de difracción de rayos X es ampliamente utilizado para la determinación de estructuras de sólidos moleculares (es decir, sólidos compuestos por moléculas discretas) y de sólidos no moleculares (es decir, materiales iónicos). Al ir desarrollándose la técnica, su rango de aplicación se ha extendido para incluir polímeros, proteínas y otras macromoléculas. La razón de elegir los rayos X para estos experimentos es que la longitud de onda ($\approx 10^{-10}$ m) es del mismo orden de magnitud que las distancias internucleares en moléculas o sólidos no moleculares. Como consecuencia de ello, se observa difracción cuando los rayos X interaccionan con una serie de átomos en un sólido (*véase* a continuación).

Los métodos de difracción de rayos X más comúnmente utilizados suponen el uso de monocristales pero también se utilizan técnicas de *difracción de polvo*, especialmente para investigar sólidos con estructuras de red infinita. Un difractómetro de rayos X consiste típicamente en una fuente de rayos X, un soporte para el cristal, un plato giratorio para permitir la variación del ángulo de los rayos X incidentes y de la cara del cristal, y un detector de rayos X. La fuente proporciona *radiación monocromática*, es decir, rayos X de una única longitud de onda. El detector detecta los rayos X que son dispersados (reflejados) por el cristal. La reciente existencia de difractómetros que incorporan *detectores de área* ha hecho que el proceso de recogida de datos sea mucho más rápido.

Los rayos X son dispersados por los *electrones* que rodean los núcleos. Como el *poder de dispersión* de un átomo depende del número de electrones, es difícil (a menudo imposible) localizar átomos de H en presencia de átomos pesados.

En el diagrama siguiente se representa una serie ordenada de átomos simplemente como puntos negros. Vamos a considerar que las dos ondas de radiación incidente (ángulo de incidencia = θ) están *en fase*. Supongamos que una onda se refleja en un átomo del primer plano de la red y la segunda onda es reflejada por un átomo del segundo plano de la red, como muestra el diagrama. Las dos *ondas dispersadas* solo estarán en fase si la distancia adicional recorrida



por la segunda onda es igual a un múltiplo de la longitud de onda, es decir, $n\lambda$. Si el espaciado de la red (es decir, la distancia entre los planos de átomos en el cristal) es d, por simple trigonometría podemos deducir del diagrama anterior que:

La distancia adicional recorrida por la segunda onda $= 2d \operatorname{sen} \theta$

Para que las dos ondas (originariamente en fase) permanezcan en fase al ser dispersadas:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda$$

Esta relación entre la longitud de onda, λ, de la radiación de rayos X incidente y el espaciado de la red, d, del cristal es la *ecuación de Bragg* y es la base de la técnica de difracción de rayos X. Los datos de dispersión se recogen para un rango de valores de θ y para un rango de orientaciones del cristal. Los métodos para resolver la estructura del cristal a partir de los datos de reflexión están fuera del alcance de este libro, pero la bibliografía adicional proporciona información útil para un estudio más detallado.

Para compuestos formados por moléculas discretas, los resultados de una determinación estructural se discuten normalmente en términos de la estructura molecular (coordinación de los átomos, distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos de torsión) o del empaquetamiento de las moléculas en la red y las interacciones intermoleculares asociadas. La temperatura a la que se recogen los datos de rayos X es una cuestión importante a considerar ya que los átomos en las moléculas están sujetos a *movimiento térmico* (*vibraciones*) y solo pueden obtenerse distancias y ángulos de enlace exactos si el movimiento térmico está minimizado. Las determinaciones estructurales a baja temperatura constituyen en la actualidad una rutina en la técnica de difracción de rayos X.

Muchas de las figuras con estructuras de este libro se han dibujado utilizando *coordenadas atómicas* determinadas por experimentos de difracción de rayos X (*véase* la leyenda de cada figura). Bases de datos como el Centro de datos cristalográficos de Cambridge son fuentes inestimables de información estructural (*véase* la referencia de A. G. Orpen, más abajo).

Bibliografía adicional

P. Atkins and J. de Paula (2002) *Atkins' Physical Chemistry*, 7th edn, Oxford University Press, Oxford, Capítulo 23.

W. Clegg (1998) *Crystal Structure Determination* OUP Primer Series, Oxford University Press, Oxford.

C. Hammond (2001) *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 2nd edn, Oxford University Press, Oxford.

J. A. K. Howard and L. Aslanov (1994) «Diffraction Methods in Inorganic Chemistry» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 2, p. 995.

A. G. Orpen (2002) *Acta Crystallographica*, vol. 58B, p. 398.

modelo de ion esférico para describir las estructuras, veremos en la Sección 5.13 que esta representación no es satisfactoria para algunos compuestos en los cuales las contribuciones covalentes al enlace son importantes. Aunque útil, como lo es el modelo de esferas rígidas para adquirir una comprensión básica de los tipos comunes de estructuras cristalinas, debe quedar claro que no concuerda con la moderna teoría cuántica. Como vimos en el Capítulo 1, la función de onda de un electrón no cae súbitamente a cero al aumentar la distancia del núcleo y, en un empaquetamiento compacto o cualquier otro cristal, hay una densidad electrónica finita en cualquier parte. Así, *todos los tratamientos del estado sólido basados en el modelo de esferas rígidas son aproximaciones.*

Cada tipo de estructura se designa con el nombre de uno de los compuestos que cristalizan con esa estructura y frases como «CaO adopta una estructura de NaCl» se encuentran normalmente en la bibliografía química.

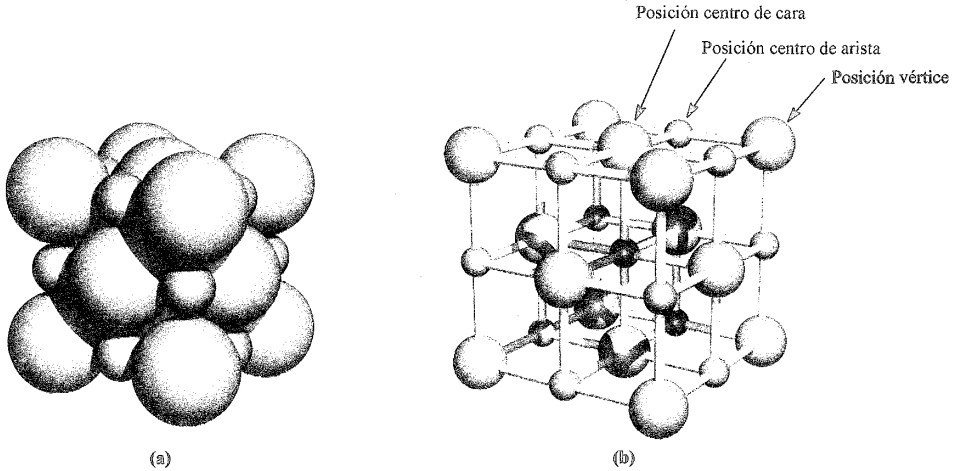


Fig. 5.15 Dos representaciones de la celda unidad de NaCl: (a) muestra una representación de espacio lleno y (b) muestra una representación de bolas y barras que pone de manifiesto los ambientes de coordinación de los iones. Los iones Cl^- se muestran en verde y los iones Na^+ en morado; como ambos tipos de iones están en ambientes equivalentes, una celda unidad con iones Na^+ en las posiciones vértice también es válida. Hay cuatro tipos de posiciones en la celda unidad: central (sin marcar), centro de cara, centro de arista y vértice.

Estructura de la sal de roca (NaCl)

En las sales de fórmula MX, el número de coordinación de M y de X debe ser *igual*.

La sal de roca (o halita, NaCl) se encuentra en la naturaleza en forma de cristales cúbicos que, en estado puro, son incoloros o blancos. La Figura 5.15 muestra dos representaciones de la celda unidad (*véase*) de NaCl. La Figura 5.15a ilustra cómo ocupan los iones el espacio disponible; los iones Cl^- más grandes ($r_{Cl^-} = 181$ pm) definen una disposición fcc con los iones Na^+ ($r_{Na^+} = 102$ pm) ocupando los huecos octaédricos. Esta descripción relaciona la estructura de la red iónica con el modelo de empaquetamiento compacto de esferas. A menudo se utiliza dicha descripción pero no es satisfactoria para sales como KF; si bien adopta una red de NaCl, los iones K^+ y F^- son casi del mismo tamaño ($r_{K^+} = 138$, $r_{F^-} = 133$ pm) (*véase*). Aunque la Figura 5.15a es relativamente realista, oculta la mayor parte de los detalles estructurales de la celda unidad y es difícil de reproducir al dibujar la celda unidad. Suele ser más útil la representación más abierta mostrada en la Figura 5.15b.

La red de NaCl completa se construye colocando celdas unidad próximas una a la otra de manera que los iones situados en posiciones de vértice, centro de arista y centro de cara (Figura 5.15b) son *compartidos* por celdas unidad adyacentes. Teniendo esto en cuenta, la Figura 5.15b muestra que *cada* ion Na^+ y Cl^- tiene coordinación 6 en la red cristalina, mientras que dentro de una celda unidad individual, el ambiente octaédrico está definido completamente solo para el ion Na^+ central.

La Figura 5.15b no es una representación única de la celda unidad de la red de NaCl. Es igualmente válido dibujar una celda unidad con los iones Na^+ en las posiciones vértice; dicha celda tiene un ion Cl^- en la única posición central. Esto muestra que los iones Na^+ están también en una disposición fcc y la red de NaCl podría por tanto ser descrita en términos de dos redes fcc que penetran la una en la otra, una de iones Na^+ y otra de iones Cl^-.

Entre los muchos compuestos que cristalizan en la red de NaCl están NaF, NaBr, NaI, NaH; los haluros de Li, K y Rb; CsF, AgF, AgCl, AgBr, MgO, CaO, SrO, BaO, MnO, CoO, NiO, MgS, CaS, SrS y BaS.

Ejemplo resuelto 5.2 Estequiometría de un compuesto a partir de una celda unidad

Demostrar que la estructura de la celda unidad para el cloruro de sodio (Figura 5.15b) es consistente con la fórmula NaCl.

En la Figura 5.15b se muestran 14 iones Cl^- y 13 iones Na^+. Sin embargo, todos los iones menos uno son compartidos por dos o más celdas unidad.

Hay cuatro tipos de posiciones:

- posición central única (el ion pertenece por completo a la celda unidad mostrada);
- posición centro de cara (el ion es compartido por dos celdas unidad);
- posición centro de arista (el ion es compartido por cuatro celdas unidad);
- posición vértice (el ion es compartido por ocho celdas unidad).

El número total de iones Na^+ y Cl^- que pertenecen a la celda unidad se calcula de la manera siguiente:

Posición	Número de Na^+	Número de Cl^-
Central	1	0
Centro de cara	0	$(6 \times \frac{1}{2}) = 3$
Centro de arista	$(12 \times \frac{1}{4}) = 3$	0
Vértice	0	$(8 \times \frac{1}{8}) = 1$
TOTAL	4	4

La relación de iones Na^+:Cl^- es 4:4 = 1:1
Esta relación es consistente con la fórmula NaCl.

Ejercicios de autoevaluación

1. Demostrar que la estructura de la celda unidad para el cloruro de cesio (Figura 5.16) es consistente con la fórmula CsCl.
2. MgO adopta una red de NaCl. ¿Cuántos iones Mg^{2+} y O^{2-} hay por celda unidad? [*Respuesta* 4 de cada]
3. La celda unidad de AgCl (red tipo NaCl) puede dibujarse con los iones Ag^+ en los vértices de la celda o con los Cl^- en los vértices. Confirmar que el número de iones Ag^+ y Cl^- por celda unidad sigue siendo el mismo para cualquier disposición que se considere.

Estructura del cloruro de cesio (CsCl)

En la estructura de CsCl cada ion está rodeado por otros ocho de carga opuesta. Una celda unidad individual (Figura 5.16a) hace la conectividad obvia solo para el ion central. Sin embargo, al extender la red se ve que está formada por cubos entrelazados (Figura 5.16b) y se ve el número de coordinación para cada ion. Como los iones Cs^+ y Cl^- están en el mismo entorno, es válido dibujar una celda unidad con Cs^+ o Cl^- en los vértices del cubo. Obsérvese la relación entre la estructura de la celda unidad y el empaquetamiento bcc.

La estructura del CsCl es relativamente rara pero también la adoptan CsBr, CsI, TlCl y TlBr. A 298 K, NH_4Cl y NH_4Br poseen redes de CsCl; $[NH_4]^+$ se trata como un ion esférico (Figura 5.17), aproximación que puede hacerse para varios iones sencillos en estado sólido debido a que rotan o están en orientaciones al azar alrededor de un punto fijo. Por encima de 457 y 411 K, respectivamente, NH_4Cl y NH_4Br adoptan redes de NaCl.

Estructura de la fluorita (CaF_2)

En sales de fórmula MX_2, el número de coordinación de X debe ser la *mitad* que el de M.

El fluoruro de calcio se encuentra en la naturaleza como mineral *fluorita* (*espato flúor*). La Figura 5.18a muestra una celda unidad

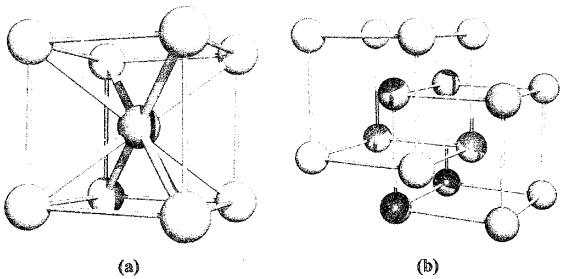


Fig. 5.16 (a) La celda unidad de CsCl; los iones Cs^+ se muestran en amarillo y Cl^- en verde, pero la celda unidad se podría dibujar también con el ion Cs^+ en posición central. La celda unidad está definida por las líneas amarillas. (b) Una manera de describir la red de CsCl es en términos de unidades cúbicas de iones Cs^+ y Cl^- entrelazadas.

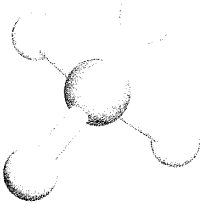


Fig. 5.17 El ion $[NH_4]^+$ puede tratarse como una esfera en la descripción de redes en estado sólido; algunos otros iones (por ejemplo $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$) pueden tratarse de la misma forma.

de CaF_2. Cada catión tiene un número de coordinación de 8 y cada anión, coordinación 4; seis de los iones Ca^{2+} son compartidos por dos celdas unidad; se puede apreciar el entorno de coordinación 8 visualizando dos celdas unidad adyacentes. (

: ¿Cómo se origina el número de coordinación de 8 para los iones Ca^{2+} restantes?) Otros compuestos que adoptan este tipo de red incluyen los fluoruros de metales del grupo 2, $BaCl_2$ y los dióxidos de los metales del bloque *f*.

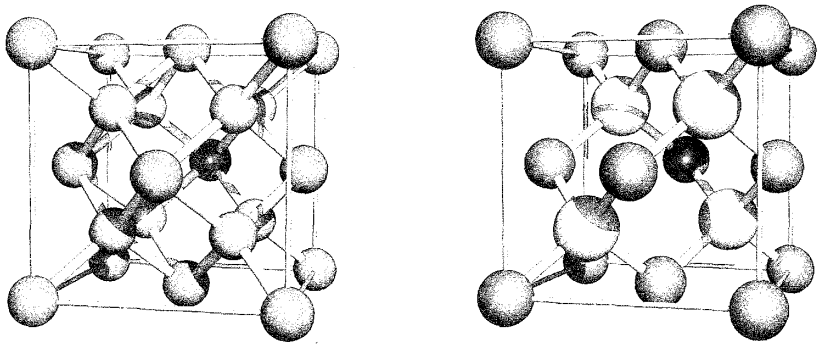
Estructura de antifluorita

Si se intercambian las posiciones de cationes y aniones en la Figura 5.18a, el número de coordinación del anión se hace el *doble* que el del catión y de ahí se deduce que la fórmula del compuesto es M_2X. Esta disposición corresponde a la estructura de antifluorita y la adoptan los óxidos y sulfuros de metales del grupo 1 del tipo M_2O y M_2S; Cs_2O es una excepción.

Estructura de la blenda de zinc (ZnS): estructura tipo diamante

La Figura 5.18b muestra la estructura de la blenda de zinc (ZnS). Una comparación con la Figura 5.18a pone de manifiesto la relación entre las estructuras de la blenda de zinc y del CaF_2; al pasar de la Figura 5.18a a la 5.18b, se eliminan la mitad de los aniones y la relación catión:anión pasa de 1:2 a 1:1.

Una descripción alternativa es la de una *estructura tipo diamante*. La Figura 5.19a da una representación de la estructura del diamante; cada átomo de C está en posición tetraédrica y la estructura es muy rígida. Este tipo de estructura también la adoptan Si, Ge y Sn α (estaño gris). La Figura 5.19b (la notación de los átomos está relacionada con la Figura 5.19a) muestra una vista de la estructura del diamante comparable a la celda unidad de la blenda de zinc de la Figura 5.18b. En la blenda de zinc, una de cada dos posiciones de la disposición tipo diamante está ocupada por un centro de zinc o azufre. El hecho de estar comparando la estructura de un compuesto aparentemente iónico (ZnS) con la de una especie con enlace covalente no debería preocuparnos. Como ya se ha mencionado, el modelo iónico de



(a) (b)

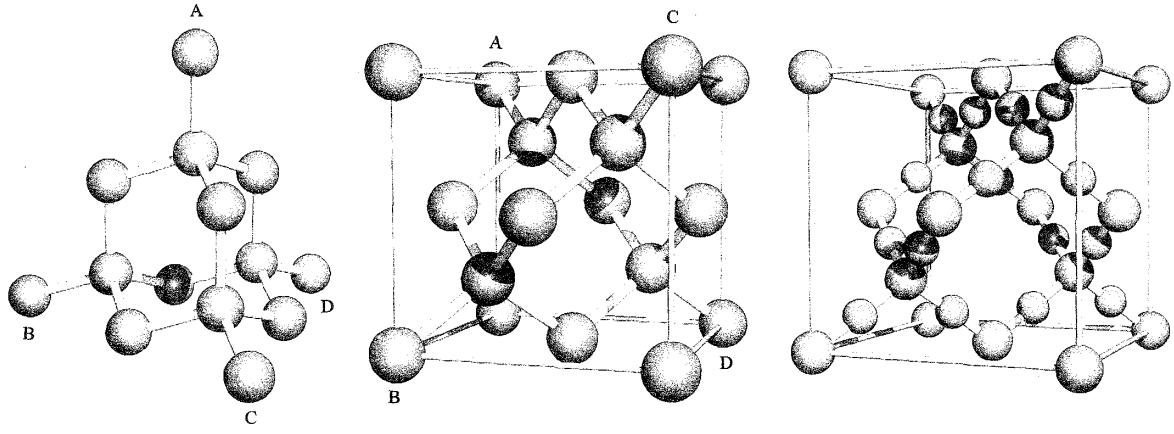
Fig. 5.18 (a) Celda unidad de CaF_2; los iones Ca^{2+} se muestran en rojo y los F^- en verde. (b) Celda unidad de la blenda de zinc (ZnS); los centros de zinc se muestran en gris y los de azufre en amarillo. Ambas posiciones son equivalentes y la celda unidad podría dibujarse con los iones S^{2-} en las posiciones en gris.

esferas rígidas es una aproximación adecuada pero no tiene en cuenta el hecho de que el enlace en muchos compuestos como ZnS no es ni totalmente iónico ni totalmente covalente.

A 1296 K, la blenda de zinc experimenta una transformación a wurtzita, cuya estructura vamos a considerar más tarde; la blenda de zinc y la wurtzita son *polimorfos* (*véase*). El sulfuro de zinc(II) se encuentra de forma natural como blenda de zinc (también llamada *esfalerita*) y como wurtzita, aunque la primera es más abundante y es la principal mena para la producción de Zn. Aunque la blenda de zinc está favorecida termodinámicamente a 298 K en 13 kJ mol^{-1}, la transición de wurtzita a blenda de zinc es *extraordinariamente* lenta, permitiendo que ambos minerales existan en la naturaleza. Esta situación recuerda la transición diamante → grafito (*véanse* y), siendo el grafito el que está favorecido termodinámicamente a 298 K. Si esta última transición *no* fuese excesivamente lenta, ¡los diamantes perderían su lugar en el mercado mundial de las piedras preciosas!

Estructura de la β-cristobalita (SiO_2)

Antes de estudiar la estructura de la wurtzita, vamos a considerar la β-cristobalita cuya estructura está relacionada con la estructura tipo diamante. La β-cristobalita es una de las varias formas de SiO_2 (*véase*). La Figura 5.19c muestra la celda unidad de la estructura de β-cristobalita; la comparación con la Figura 5.19b muestra que está relacionada con la estructura del Si colocando un átomo de O entre átomos de Si adyacentes. La estructura ideal mostrada en la Figura 5.19c tiene un ángulo de enlace Si–O–Si de 180° mientras que en la práctica este ángulo es de 147° (casi el mismo que en $(SiH_3)_2O$, $\angle$ Si–O–Si = 144°), indicando que el enlace en SiO_2 *no* es puramente electrostático.



(a) (b) (c)

Fig. 5.19 (a) Representación típica de la estructura del diamante. (b) La reorientación del esqueleto mostrado en (a) proporciona una representación que puede compararse con la celda unidad de la blenda de zinc (Figura 5.18b); la notación de los átomos corresponde a la del diagrama (a). Esta estructura también la adoptan Si, Ge y Sn α. (c) Celda unidad de la β-cristobalita, SiO_2; código de colores: Si, morado; O, rojo.

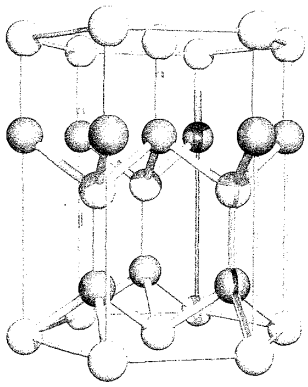


Fig. 5.20 Tres celdas unidad de la wurtzita (un segundo polimorfo de ZnS) definen un prisma hexagonal; los iones Zn^{2+} se muestran en gris y los S^{2-} en amarillo. Ambos iones están en posición tetraédrica y podría dibujarse una celda unidad alternativa intercambiando la posición de los iones.

Estructura de la wurtzita (ZnS)

La wurtzita es un segundo polimorfo de ZnS; en contraste con la simetría cúbica de la blenda de zinc, la wurtzita tiene simetría hexagonal. En las tres celdas unidad mostradas en la Figura 5.20, los 12 iones en posición vértice definen un prisma hexagonal. Cada uno de los centros de zinc y de azufre está en posición tetraédrica y una unidad en la cual se intercambien Zn^{2+} y S^{2-} con respecto a la Figura 5.20, es igualmente válida.

Estructura del rutilo (TiO_2)

El mineral rutilo se encuentra en las rocas de granito y es una importante fuente industrial de TiO_2 (*véase*). La Figura 5.21 muestra la celda unidad del rutilo. Los números de coordinación del titanio y del oxígeno son 6 (octaédrico) y 3 (trigonal plano), respectivamente lo que está de acuerdo con la estequiometría 1:2 del rutilo. Dos de los iones O^{2-} mostrados en la Figura 5.21 residen completamente dentro de la celda unidad, mientras que los otros cuatro están compartiendo cara.

La estructura del rutilo la adoptan SnO_2 (*casiterita*, el mineral de estaño más importante), MnO_2 (*pirolusita*) y PbO_2.

Estructuras de CdI_2 y $CdCl_2$: estructuras en capas

Muchos compuestos de fórmula MX_2 cristalizan en las denominadas *estructuras en capas*, una típica es la de CdI_2 que tiene simetría hexagonal. Esta red puede describirse en términos de iones I^- ordenados en una disposición hcp con los iones Cd^{2+} ocupando los huecos octaédricos cada dos capas (Figura 5.22, en la cual la disposición hcp se denota por las capas ABAB). Al extender la red infinitamente se obtiene una estructura que puede describirse como una «pila de sándwiches» donde cada «sándwich» está formado por una capa de iones I^-, una capa paralela de iones Cd^{2+} y otra capa paralela de iones I^-; cada «sándwich»

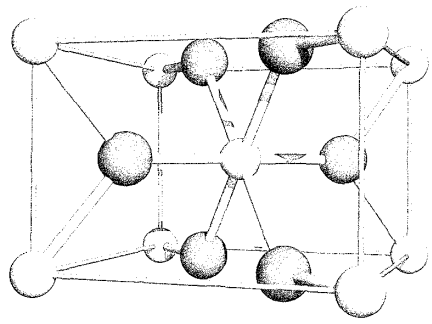


Fig. 5.21 Celda unidad del rutilo (un polimorfo de TiO_2); los centros de titanio se muestran en gris y los de oxígeno en rojo.

es eléctricamente neutro. Solo operan débiles fuerzas de van der Waals entre los «sándwiches» (el espacio central entre las capas en la Figura 5.22) y esto conduce a que los cristales de CdI_2 exhiban pronunciados planos de corte paralelos a las capas.

Si un cristal se rompe a lo largo de un plano relacionado con la estructura de la red, el plano se llama *plano de corte*.

Otros compuestos que cristalizan en la red de CdI_2 son $MgBr_2$, MgI_2, CaI_2, yoduros de muchos metales del bloque *d* y numerosos hidróxidos metálicos entre los que se incluye el $Mg(OH)_2$ (el mineral *brucita*) en el cual los iones $[OH]^-$ se tratan como esferas a efectos de descripción estructural.

La red de $CdCl_2$ se relaciona con la estructura en capas de CdI_2 pero con los iones Cl^- en una disposición de empaquetamiento *cúbico* compacto. Ejemplos de compuestos que adoptan esta estructura son $FeCl_2$ y $CoCl_2$. Otras estructuras en capas incluyen el *talco* y la *mica* (*véase*).

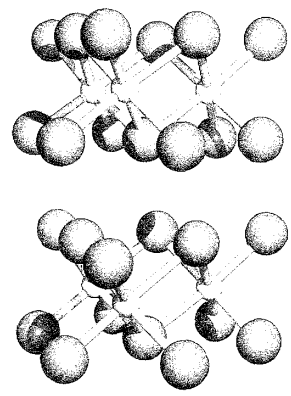


Fig. 5.22 Parte de dos capas de la red de CdI_2; los iones Cd^{2+} se muestran en gris claro y los I^- en dorado. Los iones I^- están ordenados en una disposición hcp.

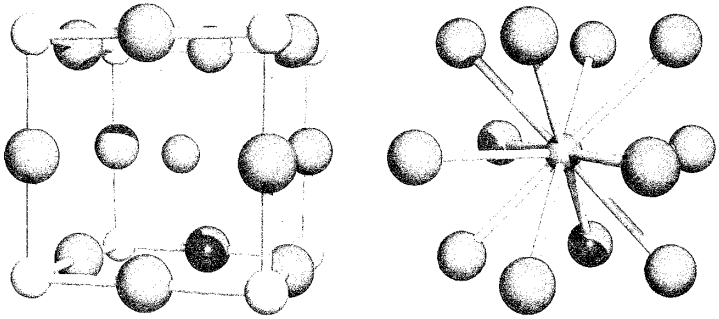


Fig. 5.23 (a) Representación de una celda unidad de perovsquita ($CaTiO_3$); (b) el ion Ca^{2+} tiene coordinación 12 con respecto a los iones O^{2-}. Código de colores: Ca, morado; O, rojo; Ti, gris claro.

Estructura de la perovsquita ($CaTiO_3$): un óxido doble

La perovsquita es un ejemplo de *óxido doble*; no contiene, como la fórmula podría implicar, iones $[TiO_3]^{2-}$, sino que es una mezcla de óxido de Ca(II) y Ti(IV). La Figura 5.23a muestra la representación de una celda unidad de perovsquita (*véase* al final del capítulo). La celda es cúbica, con los centros de Ti(IV) en los vértices del cubo y los iones O^{2-} en las 12 posiciones de centro de arista. Los iones Ca^{2+} con número de coordinación 12 están en el centro de la celda unidad. Cada centro de Ti(IV) tiene coordinación 6 y esto puede apreciarse considerando la unión de celdas unidad adyacentes en la red cristalina.

Muchos óxidos o fluoruros dobles como $BaTiO_3$, $SrFeO_3$, $NaNbO_3$, $KMgF_3$ y $KZnF_3$ cristalizan con estructura de perovsquita. Pueden producirse deformaciones en la red como consecuencia del tamaño relativo de los iones, por ejemplo en $BaTiO_3$ el ion Ba^{2+} es relativamente grande ($r_{Ba^{2+}}$ = 142 pm comparado con $r_{Ca^{2+}}$ = 100 pm) y causa un desplazamiento de cada centro de Ti(IV) de tal manera que hay un ligero contacto Ti–O. Esto lleva a que $BaTiO_3$ posea propiedades *ferroeléctricas* (*véase*).

La estructura de algunos superconductores de alta temperatura también está relacionada con la de la perovsquita. Otra red con mezcla de óxidos es la de la *espinela*, $MgAl_2O_4$ (*véase*).

5.12 Estructuras cristalinas de los semiconductores

Esta sección llama la atención sobre algunos de los tipos de estructuras más comunes adoptadas por los semiconductores. La red tipo diamante (a menudo se hace referencia a una estructura de *sólido diamantino*) la adoptan Si y Ge; la adición de elementos dopantes tiene lugar sin cambio estructural. Relacionada con esta red está la blenda de zinc y entre los compuestos que adoptan esta estructura se encuentran GaAs, InAs, GaP, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe y HgTe. Cada compuesto binario (incluyendo la blenda de zinc) es un semiconductor intrínseco. La red de la wurtzita también es importante en los materiales semiconductores; ZnO, CdSe e InN son ejemplos de compuestos que adoptan esta estructura.

5.13 Energía reticular: estimaciones a partir de un modelo electrostático

La *energía reticular*, $\Delta U(0\ K)$, de un compuesto iónico es el cambio de energía interna que lleva consigo la formación de un mol del sólido a partir de los iones que lo constituyen, en fase gas a 0 K.

Para una sal MX_n la Ecuación 5.7 define la reacción cuyo cambio de energía corresponde a la energía de reticular.

$$M^{n+}(g) + nX^-(g) \rightarrow MX_n(s) \qquad (5.7)$$

La energía reticular puede ser *estimada* suponiendo un modelo electrostático para la red iónica en estado sólido; los iones se consideran cargas puntuales. Más adelante en este capítulo consideraremos hasta qué punto es cierta esta aproximación.

Atracción culombiana en un par iónico aislado

Antes de considerar una red iónica, vamos a revisar la ecuación adecuada para la variación de energía interna cuando dos iones de carga opuesta M^{z+} y X^{z-} se acercan desde una separación infinita para formar el *par iónico aislado*, MX (Ecuación 5.8).

$$M^{z+}(g) + X^{z-}(g) \rightarrow MX(g) \qquad (5.8)$$

Supongamos que los iones llevan cargas de z_+e y z_-e donde e es la carga del electrón y z_+ y z_- números enteros. Los iones se atraen entre sí y se libera energía al formarse el par iónico. La

variación de energía interna puede estimarse a partir de la Ecuación 5.9 teniendo en cuenta la atracción culombiana entre los iones. Para un par iónico aislado:

$$\Delta U = -\left(\frac{|z_+||z_-|e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right) \tag{5.9}$$

donde ΔU = variación de energía interna (unidad = julios); $|z_+|$ = módulo† de la carga positiva (para K^+, $|z_+| = 1$; para Mg^{2+}, $|z_+| = 2$); $|z_-|$ = módulo† de la carga negativa (para F^-, $|z_-| = 1$; para O^{2-}, $|z_-| = 2$); e = carga del electrón = $1.602 \times \times 10^{-19}$ C; ε_0 = permitividad del vacío = 8.854×10^{-12} F m^{-1}; r = distancia internuclear entre los iones (unidades = m).

Interacciones culombianas en una red iónica

Ahora vamos a considerar una sal MX que tiene la red del NaCl. El estudio de la geometría de coordinación de la Figura 5.15 (recordando que la red se extiende de forma indefinida) muestra que cada ion M^{z+} está rodeado por:

- 6 iones X^{z-} a una distancia r
- 12 iones M^{z+} a una distancia $\sqrt{2}r$
- 8 iones X^{z-} a una distancia $\sqrt{3}r$
- 6 iones M^{z+} a una distancia $\sqrt{4}r = 2r$

y así sucesivamente.

El cambio de energía culombiana cuando un ion M^{z+} se trae desde el infinito hasta su posición en la red viene dado por la Ecuación 5.10.

$$\begin{aligned}\Delta U &= -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left[\left(\frac{6}{r}|z_+||z_-|\right) - \left(\frac{12}{\sqrt{2}r}|z_+|^2\right)\right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{8}{\sqrt{3}r}|z_+||z_-|\right) - \left(\frac{6}{\sqrt{4}r}|z_+|^2\right)\cdots\right] \\ &= -\frac{|z_+||z_-|e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left[6 - \left(\frac{12|z_+|}{\sqrt{2}|z_-|}\right) + \left(\frac{8}{\sqrt{3}}\right)\right. \\ &\quad \left. - \left(3\frac{|z_+|}{|z_-|}\right)\cdots\right] \end{aligned} \tag{5.10}$$

La relación de cargas de los iones, $\frac{|z_+|}{|z_-|}$, es constante para un tipo determinado de estructura (por ejemplo, 1 para NaCl) y por tanto la serie entre corchetes de la Ecuación 5.10 (que converge lentamente y puede sumarse algebraicamente) es función solo de la geometría del cristal. Pueden escribirse series similares para otras redes cristalinas pero, para un tipo particular de estructura, la serie es independiente de $|z_+|$, $|z_-|$ y r. Edwin Madelung fue el primero en calcular dichas series en 1918 y los valores adecuados para diferentes tipos de red son las *constantes de Madelung*, A (*véase*). La Ecuación 5.10 puede por tanto escribirse de manera más sencilla en la forma de la Ecuación 5.11 en la cual la energía reticular se estima en julios *por mol* de compuesto.

† El módulo de un número real es su valor *positivo*, por ejemplo $|z_+|$ y $|z_-|$ son ambos positivos.

Tabla 5.3 Valores del exponente de Born, n, dados para un compuesto iónico MX en función de la configuración electrónica de los iones $[M^+][X^-]$. El valor de n para un compuesto iónico se determina promediando los valores de los componentes; por ejemplo, para MgO, $n = 7$; para LiCl, $n = \frac{5+9}{2} = 7$.

Configuración electrónica de los iones en un compuesto iónico MX	**Ejemplos de iones**	***n*** **(sin unidades)**
[He][He]	H^-, Li^+	5
[Ne][Ne]	F^-, O^{2-}, Na^+, Mg^{2+}	7
[Ar][Ar], o $[3d^{10}][Ar]$	Cl^-, S^{2-}, K^+, Ca^{2+}, Cu^+	9
[Kr][Kr] o $[4d^{10}][Kr]$	Br^-, Rb^+, Sr^{2+}, Ag^+	10
[Xe][Xe] o $[5d^{10}][Xe]$	I^-, Cs^+, Ba^{2+}, Au^+	12

$$\Delta U = -\frac{LA|z_+||z_-|e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{5.11}$$

donde L = número de Avogadro = 6.022×10^{23} mol^{-1} y A = constante de Madelung (sin unidades).

Aunque hemos obtenido esta expresión considerando los iones que rodean M^{z+}, se obtiene la misma ecuación comenzando con un ion X^{z-} central.

Fuerzas de Born

Las interacciones culombianas no son las únicas fuerzas que operan en una red iónica real. Los iones tienen un tamaño finito y también se originan repulsiones electrón-electrón y núcleo-núcleo; estas son las *fuerzas de Born*. La Ecuación 5.12 da la expresión más sencilla para el aumento de la energía de repulsión al formar la red a partir de los iones gaseosos.

$$\Delta U = \frac{LB}{r^n} \tag{5.12}$$

donde B = coeficiente de repulsión y n = exponente de Born.

Los valores del exponente de Born (Tabla 5.3) pueden obtenerse a partir de datos de compresibilidad y dependen de la configuración electrónica de los iones involucrados; en efecto, esto significa que n muestra una dependencia del tamaño de los iones.

Ejemplo resuelto 5.3 Exponentes de Born

Utilizando los valores de la Tabla 5.3 determinar el exponente de Born adecuado para BaO.

Ba^{2+} es isoelectrónico de Xe y por tanto $n = 12$
O^{2-} es isoelectrónico de Ne y $n = 7$
El valor de n para BaO $= \frac{12+7}{2} = 9.5$

Ejercicios de autoevaluación

Utilizar los datos de la Tabla 5.3.

1. Calcular el exponente de Born adecuado para NaF. [*Respuesta* 7]
2. Calcular el exponente de Born adecuado para AgF. [*Respuesta* 8.5]
3. ¿Cómo cambia el exponente de Born al pasar de BaO a SrO? [*Respuesta* −1]

La ecuación de Born-Landé

Para escribir una expresión de la energía reticular que tenga en cuenta tanto las interacciones culombianas como las de Born en una red iónica, se combinan las Ecuaciones 5.11 y 5.12 para dar la Ecuación 5.13.

$$\Delta U(0\ \mathrm{K}) = -\frac{LA|z_+||z_-|e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{LB}{r^n} \qquad (5.13)$$

Se calcula B en función de los otros componentes de la ecuación utilizando el hecho de que en la separación de equilibrio donde $r = r_0$, la diferencial $\dfrac{\mathrm{d}\Delta U}{\mathrm{d}r} = 0$. Diferenciando con respecto a r se obtiene una expresión para B (Ecuación 5.15).

$$0 = \frac{LA|z_+||z_-|e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2} - \frac{nLB}{r_0^{n+1}} \qquad (5.14)$$

$$B = \frac{A|z_+||z_-|e^2 r_0^{n-1}}{4\pi\varepsilon_0 n} \qquad (5.15)$$

Combinando las Ecuaciones 5.13 y 5.15 se obtiene una expresión para la energía reticular basada en un modelo electrostático y que tiene en cuenta las atracciones y repulsiones culombianas y las repulsiones de Born entre los iones de la red cristalina. La Ecuación 5.16 es la *ecuación de Born-Landé*.

$$\Delta U(0\ \mathrm{K}) = -\frac{LA|z_+||z_-|e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad (5.16)$$

Por su sencillez, la expresión de Born-Landé es la que suelen utilizar los químicos; muchos problemas químicos suponen el uso de estimaciones de energías reticulares, por ejemplo para compuestos hipotéticos. Con frecuencia se incorporan las energías reticulares a los ciclos termoquímicos y se necesita por tanto un cambio de *entalpía* asociado (*véase*).

Constantes de Madelung

En la Tabla 5.4 se dan valores de las constantes de Madelung para redes seleccionadas. Si recordamos que estos valores se obtienen considerando los entornos de coordinación (vecinos cercanos y lejanos) de los iones en la red cristalina, puede parecer sorprendente que, por ejemplo, los valores para las redes de NaCl y CsCl (Figuras 5.15 y 5.16) sean similares. Esto es simplemente una consecuencia de la naturaleza infinita de las estructuras: aunque el primer término (atracción) de la serie algebraica para A es mayor por un factor de $\frac{8}{6}$ para la red de CsCl, el segundo término (repulsión) también es mayor, etc.

Tabla 5.4 Constantes de Madelung, A, para tipos de red seleccionados. Los valores de A son numéricos y no tienen unidades.

Tipo de red	A
Cloruro de sodio (NaCl)	1.7476
Cloruro de cesio (CsCl)	1.7627
Wurtzita (α-ZnS)	1.6413
Blenda de zinc (β-ZnS)	1.6381
Fluorita (CaF_2)	2.5194
Rutilo (TiO_2)	2.408[a]
Yoduro de cadmio (CdI_2)	2.355[a]

[a] Para estas estructuras, el valor depende ligeramente de los parámetros de red para la celda unidad.

La Tabla 5.4 muestra que las constantes de Madelung para estructuras MX_2 son ≈50% más elevadas que las de redes MX. Volveremos a esta diferencia en la Sección 5.16.

Ejemplo resuelto 5.4 Uso de la ecuación de Born-Landé

El fluoruro de sodio adopta la red tipo NaCl. Estimar la energía reticular de NaF utilizando un modelo electrostático.

Datos necesarios:

$L = 6.022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$, $A = 1.7476$, $e = 1.602 \times 10^{-19}$ C, $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m}^{-1}$, exponente de Born para NaF = 7, distancia internuclear Na − F = 231 pm

La variación de energía interna (la energía reticular) viene dado por la ecuación de Born-Landé:

$$\Delta U(0\ \mathrm{K}) = -\frac{LA|z_+||z_-|e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

r debe estar en m: 231 pm = 2.31×10^{-10} m

$$\Delta U_0 = -\left(\frac{6.022 \times 10^{23} \times 1.7476 \times 1 \times 1 \times (1.602 \times 10^{-19})^2}{4 \times 3.142 \times 8.854 \times 10^{-12} \times 2.31 \times 10^{-10}}\right) \times \left(1 - \frac{1}{7}\right)$$

$$= -900\,624\ \mathrm{J\ mol}^{-1}$$

$$\approx -901\ \mathrm{kJ\ mol}^{-1}$$

Ejercicios de autoevaluación

1. Demostrar que el ejemplo resuelto anterior es correcto dimensionalmente dado que C, F y J en unidades del SI son: $\mathrm{C} = \mathrm{A\ s}$; $\mathrm{F} = \mathrm{m}^{-2}\ \mathrm{kg}^{-1}\ \mathrm{s}^4\ \mathrm{A}^2$; $\mathrm{J} = \mathrm{kg\ m}^2\ \mathrm{s}^{-2}$.
2. Estimar la energía reticular de KF (red de NaCl) utilizando un modelo electrostático; la separación internuclear K–F es 266 pm. [*Respuesta* −798 kJ mol^{-1}]

3. Suponiendo un modelo electrostático, estimar la energía reticular de MgO (red de NaCl); los valores de r_{ion} se dan en el Apéndice 6. [*Respuesta* -3926 kJ mol^{-1}]

Refinamientos de la ecuación de Born-Landé

Las energías reticulares obtenidas con la ecuación de Born-Landé son *aproximadas* y para un cálculo más exacto de sus valores, pueden realizarse varias mejoras a la ecuación. La más importante consiste en sustituir el término $\frac{1}{r^n}$ de la Ecuación 5.12 por $e^{-\frac{r}{\rho}}$, cambio que refleja el hecho de que las funciones de onda muestran una dependencia exponencial de r; ρ es una constante que puede expresarse en términos de la compresibilidad del cristal. Esta mejora tiene como resultado la energía reticular dada por la *ecuación de Born-Mayer* (Ecuación 5.17).

$$\Delta U\ (0\ \text{K}) = -\frac{LA|z_+||z_-|e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1-\frac{\rho}{r_0}\right) \qquad (5.17)$$

La constante ρ tiene un valor de 35 pm para todos los haluros de metales alcalinos. Obsérvese que r_0 aparece en el término de repulsión de Born (compárense las Ecuaciones 5.16 y 5.17).

Otras mejoras en los cálculos de energía reticular incluyen la introducción de términos para la *energía de dispersión* y la *energía en el punto cero* (*véase*). Las fuerzas de dispersión[†] se originan por fluctuaciones momentáneas de la densidad electrónica que producen momentos dipolares instantáneos que, a su vez, inducen momentos dipolares en especies vecinas. Se hace referencia a las fuerzas de dispersión como *interacciones dipolo inducido-dipolo inducido*. No son direccionales y dan lugar a una energía de dispersión que se relaciona con la separación internuclear, r, y con la *polarizabilidad*, α, del átomo (o molécula) según la Ecuación 5.18.

$$\text{Energía de dispersión} \propto \frac{\alpha}{r^6} \qquad (5.18)$$

La polarizabilidad de una especie es una medida del grado en el cual puede estar distorsionada, por ejemplo, por un campo eléctrico debido a un átomo o ion adyacente. En el modelo de esferas rígidas de los iones en las redes, supusimos que no hay polarización de los iones. Esta es una aproximación grosera. La polarizabilidad aumenta rápidamente al aumentar el tamaño del átomo, y los iones (o átomos o moléculas) grandes dan lugar a dipolos inducidos relativamente grandes y, por tanto, a fuerzas de dispersión importantes. Los valores de α pueden obtenerse a partir de medidas de permitividad relativa (*constante dieléctrica*, *véase*) o índice de refracción de la sustancia en cuestión.

En NaCl, la contribución a la energía reticular total (-766 kJ mol^{-1}) de las atracciones electrostáticas, repulsiones electrostáticas y de Born, energía de dispersión y energía en el punto cero son -860, $+99$, -12 y $+7$ kJ mol^{-1}, respectivamente. De hecho, el error introducido al despreciar los dos últimos términos (que siempre tienden a compensarse entre sí) es muy pequeño.

[†] Las fuerzas de dispersión también se conocen como fuerzas de dispersión de London.

Perspectiva general

Se hace referencia a las energías reticulares obtenidas utilizando el modelo electrostático como valores «calculados» para distinguirlos de los valores obtenidos utilizando ciclos termoquímicos. Debería apreciarse, no obstante, que los valores de r_0 obtenidos a partir de estudios de difracción de rayos X son valores *experimentales* y pueden ocultar desviaciones del comportamiento iónico ideal. Además, las cargas reales de los iones pueden muy bien ser menores que sus cargas formales. Sin embargo, el concepto de energía reticular es de extraordinaria importancia en química inorgánica.

5.14 Energía reticular: el ciclo de Born-Haber

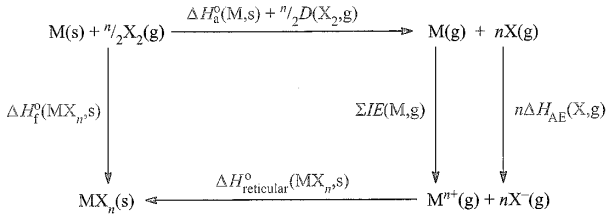
Considerando la *definición* de energía reticular, es fácil ver por qué estas cantidades no se miden directamente. Sin embargo, una *entalpía reticular* asociada de una sal puede relacionarse con otras cantidades diferentes por medio de un ciclo llamado *ciclo de Born-Haber*. Si el anión de la sal es un haluro, entonces todas las demás cantidades del ciclo han sido determinadas independientemente; la razón para esta afirmación se verá más clara al considerar las aplicaciones de las energías reticulares en la Sección 5.16.

Vamos a considerar un haluro metálico general MX_n. La Figura 5.24 muestra un ciclo termoquímico que describe la formación de MX_n cristalino a partir de sus elementos constituyentes en estado estándar. La cantidad ΔH°_{red}(298 K) es el cambio de entalpía que acompaña la formación de la sal cristalina a partir de los iones gaseosos en condiciones estándar. Se hace la misma aproximación que para la energía de ionización y la afinidad electrónica (*véase*), es decir, $\Delta U(0\ \text{K}) \approx \Delta H(298\ \text{K})$; se introduce un error relativamente pequeño utilizando esta aproximación. Se puede determinar el valor de ΔH°_{red} por medio de la Ecuación 5.19 (aplicando la Ley de Hess de la suma de calores constante) y representa un *valor experimental* ya que se obtiene a partir de datos determinados experimentalmente.

$$\Delta H^\circ_f(MX_n, s) = \Delta H^\circ_a(M, s) + \frac{n}{2}D(X_2, g) + \Sigma EI(M, g) + n\Delta H_{AE}(X, g) + \Delta H^\circ_{red}(MX_n, s) \qquad (5.19)$$

Reordenando esta expresión e introduciendo la aproximación de que la energía reticular $\Delta U(0\ \text{K}) \approx \Delta H_{red}(298\ \text{K})$, se obtiene la Ecuación 5.20. Todas las cantidades a la derecha de la ecuación se obtienen a partir de tablas de datos estándar. (Entalpía de atomización: *véase* ; energía de ionización: *véase* ; afinidad electrónica: *véase*).

$$\Delta U(0\ \text{K}) \approx \Delta H^\circ_f(MX_n, s) - \Delta H^\circ_a(M, s) - \frac{n}{2}D(X_2, g) - \Sigma EI(M, g) - n\Delta H_{AE}(X, g) \qquad (5.20)$$



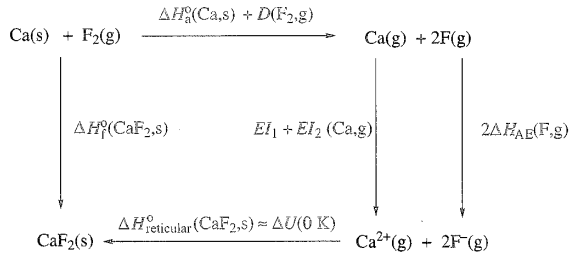
$\Delta H^\circ_a(M,s)$ = Entalpía de atomización del metal M
$D(X_2,g)$ = Entalpía de disociación de X_2 = 2 × Entalpía de atomización de X
$\Sigma EI(M,g)$ = Suma de las energías de ionización para los procesos $M(g) \rightarrow M^+(g) \rightarrow M^{2+}(g) \ldots \rightarrow M^{n+}(g)$
$\Delta H_{AE}(X,g)$ = Cambio de entalpía asociado con la ganancia de un electrón
$\Delta H^\circ_f(MX_n,s)$ = Entalpía de formación estándar
$\Delta H^\circ_{reticular}(MX_n,s)$ = Cambio de entalpía de red (*véase* texto)

Fig. 5.24 Ciclo termoquímico de Born-Haber para la formación de una sal MX_n. Esto da una *variación de entalpía* asociada con la formación de la red iónica MX_n.

Ejemplo resuelto 5.5 Aplicación del ciclo de Born-Haber

Dada la entalpía de formación estándar a 298 K del CaF_2 que es -1228 kJ mol^{-1}, determinar la energía reticular para CaF_2 utilizando los datos adecuados de los Apéndices.

En primer lugar se construye el ciclo termoquímico apropiado:



Los valores que se necesita obtener de los Apéndices son:

Apéndice 10: $\Delta H^\circ_a(Ca, s) = 178$ kJ mol^{-1}
$D(F_2, g) = 2\Delta_a H^\circ(F, g) = 158$ kJ mol^{-1}
Apéndice 8: $EI_1(Ca, g) = 590$; $EI_2(Ca, g) = 1145$ kJ mol^{-1}
Apéndice 9: $\Delta H_{AE}(F, g) = -328$ kJ mol^{-1}

El uso de la Ley de Hess da:

$$\Delta U(0\text{ K}) \approx \Delta H^\circ_f(CaF_2, s) - \Delta H^\circ_a(Ca, s) - D(F_2, g) - \Sigma EI(Ca, g) - 2\Delta H_{AE}(F, g)$$
$$\approx -1228 - 178 - 158 - 590 - 1145 + 2(328)$$
$$\Delta U(0\text{ K}) \approx 2643 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ejercicios de autoevaluación

Utilizar los datos de los Apéndices.

1. Si ΔH°_a (298 K) para $CaCl_2 = -795$ kJ mol^{-1}, determinar su energía reticular. [*Respuesta* -2252 kJ mol^{-1}]
2. Si la energía de red de CsF = -744 kJ mol^{-1}, determinar ΔH°_f(298 K) para este compuesto. [*Respuesta* -539 kJ mol^{-1}]
3. Si ΔH°_f(298 K) para $MgCl_2 = -641$ kJ mol^{-1}, calcular la energía reticular de $MgCl_2$. [*Respuesta* -2520 kJ mol^{-1}]

5.15 Energía reticular: valores «calculados» *versus* «experimentales»

Si tomamos el NaCl como un ejemplo típico, ΔU(0 K) determinada utilizando un ciclo de Born-Haber es -783 kJ mol^{-1}. El valor calculado (utilizando un valor experimental de r_0 a partir de datos de difracción de rayos X) por medio de la ecuación de Born-Mayer es -761 kJ mol^{-1}; un cálculo más refinado, cuya base fue esbozada en la Sección 5.13, da -768 kJ mol^{-1}. Este grado de concordancia se observa en todos los haluros de los metales alcalinos (incluidos los de Li) y en los fluoruros de los metales del grupo 2. Si bien esto no supone una prueba rigurosa de que todos estos compuestos son totalmente iónicos, la estrecha concordancia apoya el uso del modelo electrostático como base para el estudio de la termoquímica de estos compuestos.

Para compuestos con estructuras en capas, la situación es diferente. Para el CdI_2 hay una diferencia significativa entre los valores de ΔU(0 K) calculado (-1986 kJ mol^{-1}) y experimental (-2435 kJ mol^{-1}), indicando que el modelo electrostático no es satisfactorio; ya observamos anteriormente que en la red de CdI_2 (Figura 5.22), operan las fuerzas de van der Waals entre capas de centros I^- adyacentes. De manera análoga, el modelo electrostático no resulta satisfactorio para haluros de Cu(I) (red de blenda de zinc) y para AgI (red de wurtzita). En los haluros de Ag(I), la discrepancia entre $\Delta U(0\text{ K})_{calculado}$ y $\Delta U(0\text{ K})_{experimental}$ sigue la secuencia AgF < AgCl < AgBr < AgI. Las contribuciones debidas al carácter covalente en la red son importantes para los haluros de mayor tamaño y son el origen de la solubili-

dad en agua decreciente de los haluros de Ag(I) al pasar de AgF a AgI (*véase*).

5.16 Aplicaciones de las energías reticulares

Vamos a pasar a considerar algunas aplicaciones típicas de las energías reticulares; se dan más ejemplos en los últimos capítulos.

Estimación de afinidades electrónicas

La disponibilidad de técnicas láser de *photodetachment* ha permitido la determinación experimental más precisa de afinidades electrónicas. Aún así, las tablas de afinidades electrónicas dan algunos valores calculados, en particular para la formación de iones con carga múltiple. Un método de estimación utiliza el ciclo de Born-Haber, con un valor para la energía reticular obtenido a partir de un modelo electrostático. Los compuestos para los cuales esto es válido son limitados (*véase*).

Consideremos la estimación de $\Sigma\{\Delta H^\circ_{AE}(298\ K)$ para el Proceso 5.21.

$$O(g) + 2e^- \rightarrow O^{2-}(g) \qquad (5.21)$$

Podemos aplicar el ciclo de Born-Haber a un óxido metálico que tenga una red tipo con una constante de Madelung conocida y para el cual el modelo electrostático sea una aproximación razonablemente válida. El óxido de magnesio(II) cumple estos criterios: tiene un red de NaCl, r_0 ha sido determinado con precisión por métodos de difracción de rayos X y se dispone de datos de compresibilidad; un modelo electrostático da $\Delta U(0\ K) = -3975$ kJ mol^{-1}. Todas las demás cantidades del ciclo de Born-Haber adecuado son medibles de forma independiente y se puede obtener un valor de $\Sigma\{\Delta H^\circ_{AE}(298\ K)\}$ para la Reacción 5.21. Puede obtenerse una serie de valores similares de $\Sigma\{\Delta H^\circ_{AE}(298\ K)\}$ para la Reacción 5.21 utilizando óxidos de diferentes metales del grupo 2.

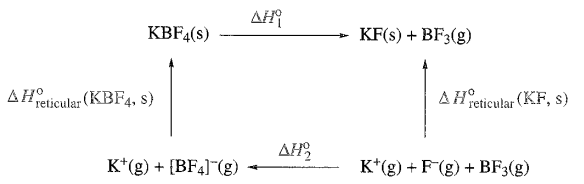
La captación de dos electrones por un átomo de O puede considerarse en términos de los procesos consecutivos del Esquema 5.22; los valores aceptados para los cambios de entalpía asociados a las dos etapas son -141 y $+798$ kJ mol^{-1}.

$$\left.\begin{aligned} O(g) + e^- &\rightarrow O^-(g) \\ O^-(g) + e^- &\rightarrow O^{2-}(g) \end{aligned}\right\} \qquad (5.22)$$

La segunda etapa es muy *endotérmica*. Parece que la única razón para que exista el ion O^{2-} es la elevada energía reticular de las sales de óxidos, por ejemplo $\Delta U(0\ K)$ para Na_2O, K_2O, MgO y CaO son -2481, -2238, -3795 y -3414 kJ mol^{-1}.

Afinidad por el fluoruro

Los aceptores de fluoruro como BF_3, AsF_5 y SbF_5 forman fácilmente los aniones $[BF_4]^-$, $[AsF_6]^-$ y $[SbF_6]^-$, respectivamente y la afinidad de F^- para cada uno de los aceptores puede determinarse utilizando un ciclo termoquímico como el del Esquema 5.23.



(5.23)

La forma de elevada temperatura de KBF_4 cristaliza en la red de CsCl y se puede estimar la energía reticular utilizando un modelo electrostático, suponiendo que el ion $[BF_4]^-$ puede tratarse como una esfera (*véase*). La energía reticular de KF es conocida y ΔH°_1 puede determinarse a partir de la variación con la temperatura de la presión de disociación del sólido KBF_4. La Ley de Hess permite determinar ΔH°_2; este valor (-360 kJ mol^{-1}) corresponde al cambio de entalpía asociado con la unión de F^- a BF_3.

Estimación de entalpías estándar de formación y desproporción

Para compuestos iónicos comprobados, rara vez ocurre que se conozca la energía reticular y no la entalpía de formación estándar. Sin embargo en estudios teóricos de compuestos hipotéticos, puede que se desee estimar el valor de $\Delta H^\circ_f(298\ K)$ utilizando un ciclo de Born-Haber que incorpore un valor calculado para la energía reticular. El primer ejemplo de este método encaró la cuestión de si era concebible que el neón pudiese formar una sal Ne^+Cl^-. Basándose en que el tamaño del ion Ne^+ sería similar al del Na^+ y que NeCl poseería la red de NaCl, se estimó la energía reticular de NeCl, siendo ≈ -840 kJ mol^{-1}. Esto lleva a un valor de $\Delta H^\circ_f(NeCl, s) \approx +1010$ kJ mol^{-1}, siendo la primera energía de ionización tan elevada del Ne (2081 kJ mol^{-1}) la responsable de que el proceso sea tan endotérmico e improbable de ocurrir en la práctica.

Mucho más adelante, las consideraciones de energía reticular señalaron la viabilidad de preparar el primer compuesto de un gas noble; la primera energía de ionización de Xe y O_2 son similares y el descubrimiento de que O_2 reaccionaba con PtF_6 para dar $[O_2]^+[PtF_6]^-$ llevó a sugerir que el Xe (*véase*) podría también reaccionar con PtF_6. La tendencia en la primera energía de ionización al bajar en el grupo 18 se muestra en la Figura 5.25; aunque el radón es el más fácil de ionizar, es muy radiactivo y el xenón se maneja con más facilidad en el laboratorio. La reacción entre Xe y PtF_6 fue un éxito aunque la naturaleza exacta del producto «Xe[PtF_6]» todavía es incierta a pesar de que han pasado más de 40 años desde que Neil Bartlett estudió la reacción por primera vez.

Otro ejemplo considera la posible formación de CaF (en contraste con el CaF_2, más normal). En este caso, un ciclo de Born-Haber sencillo no resulta de ayuda ya que CaF no es termodinámicamente inestable con respecto a la descomposición en sus *elementos constituyentes*, pero es inestable con respecto a la *desproporción* (Ecuación 5.24).

$$2CaF(s) \rightarrow Ca(s) + CaF_2(s) \qquad (5.24)$$

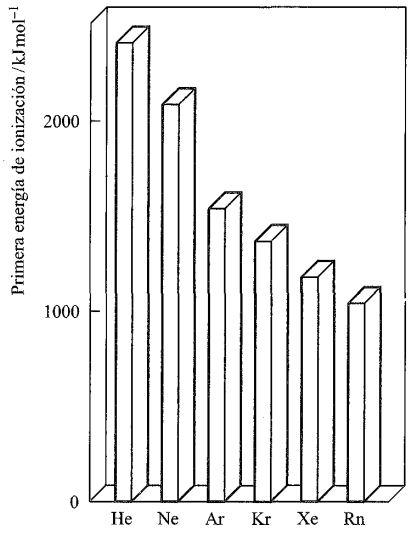
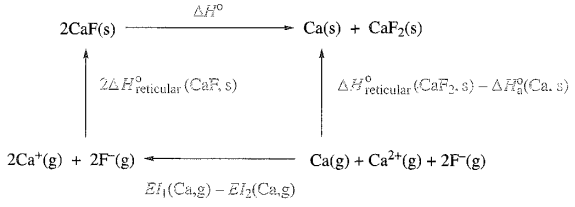


Fig. 5.25 Tendencia en los valores de la primera energía de ionización de los gases nobles (grupo 18).

Una especie se *desproporciona* si experimenta simultáneamente una oxidación y una reducción.

El ciclo termoquímico a considerar se da en la Ecuación 5.25 en la cual los valores de ΔH_a°(Ca, s) (178 kJ mol^{-1}) y la diferencia entre EI_1 y EI_2 para Ca (−555 kJ mol^{-1}) son mucho más pequeñas en magnitud que la energía reticular CaF_2 (−2610 kJ mol^{-1}).



(5.25)

La magnitud y el signo de la variación de entalpía, ΔH°, para la reacción de desproporción depende por tanto en gran medida del balance entre la energía reticular de CaF_2 y dos veces la energía reticular de CaF. El valor de ΔU(0 K) para CaF_2 va a exceder ampliamente el de CaF porque:

- $|z_+|$ para Ca^{2+} es el doble que el de Ca^+;
- r_0 para Ca^{2+} es más pequeño que el de Ca^+;
- las constantes de Madelung para estructuras MX_2 son ≈1.5 veces las de redes MX (*véase*).

El resultado neto es que ΔH° para la reacción de desproporción mostrada en la Ecuación 5.25 es negativa.

La ecuación de Kapustinskii

Un problema al estimar la energía reticular de un compuesto hipotético es decidir qué tipo de red se ha de suponer. Se han realizado intentos para utilizar el hecho de que las constantes de Madelung para redes tipo MX y MX_2 (Tabla 5.4) están en una relación aproximada de 2:3. En 1956 Kapustinskii obtuvo lo que se ha convertido en la mejor expresión *general* conocida para estimar energías reticulares; una forma de ella se da en la Ecuación 5.26

$$\Delta U(0\ \mathrm{K}) = -\frac{(1.07 \times 10^5)\nu|z_+||z_-|}{r_+ + r_-} \qquad (5.26)$$

donde ν = número de iones en la fórmula de la sal (por ejemplo 2 para NaCl, 3 para CaF_2); r_+ y r_- = radio del catión y el anión, respectivamente, con número de coordinación 6 en pm.

Esta expresión tiene su origen en la ecuación de Born-Landé, con un valor de 9 para el exponente de Born (el valor para NaCl) y la mitad del valor de la constante de Madelung para NaCl; la inclusión del factor ν muestra por qué se incluye la *mitad* de *A*. Aunque la ecuación de Kapustinskii es útil, supone una *aproximación* grosera y los valores obtenidos de esta manera deben tratarse con precaución.

5.17 Defectos de las redes en estado sólido: una introducción

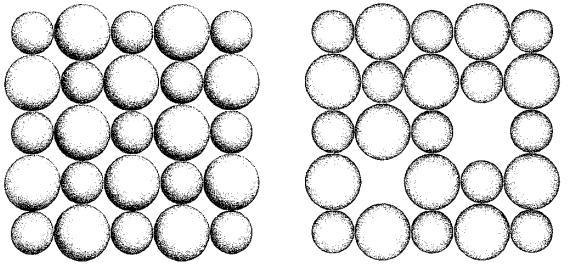
Hasta ahora en este capítulo hemos supuesto implícitamente que todas las sustancias puras consideradas tienen redes ideales en las cuales cada posición está ocupada por el tipo correcto de átomo o ion. Este estado solo se cumple a 0 K y, por encima de esa temperatura, siempre se dan *defectos de red*; la energía que se requiere para crear un defecto está más que compensada por el aumento de entropía de la estructura resultante. Hay diferentes tipos de defectos de red, pero solo vamos a introducir los *defectos* de *Schottky* y de *Frenkel*. Los defectos del estado sólido se tratan más en el . Las espinelas y los defectos de espinelas se introducen en el .

Defecto de Schottky

Un defecto de Schottky consiste en la falta de un átomo o un ion en una red cristalina, pero la estequiometría de un compuesto (y por tanto la neutralidad eléctrica) debe ser mantenida. En una red metálica, puede haber una posición de un átomo vacante. Ejemplos de defectos de Schottky en redes iónicas son: una posición vacante de un catión y una posición vacante de un anión en una sal MX, o una posición vacante de un catión y dos de un anión en una sal MX_2. La Figura 5.26 ilustra un defecto de Schottky en una red de NaCl; hay huecos (Figura 5.26b) donde se esperan iones según la red ideal (Figura 5.26a).

Defecto de Frenkel

En un defecto de Frenkel, un átomo o un ion ocupa una posición normalmente vacante, dejando su «propia» posición en la red



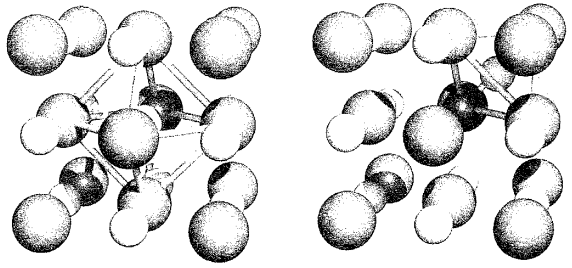
(a) (b)

Fig. 5.26 (a) Parte de una cara de una red ideal de NaCl; compárese con la Figura 5.15. (b) Un defecto de Schottky supone posiciones de catión y anión vacantes; deben estar ausentes igual número de cationes que de aniones para mantener la neutralidad eléctrica. Código de colores: Na, morado; Cl, verde.

vacante. La Figura 5.27 ilustra esto para AgBr que adopta una red de NaCl. En la Figura 5.27a, el ion Ag^+ central está en un hueco octaédrico con respecto a una disposición fcc de los iones Br^-. La migración de un ion Ag^+ a uno de los huecos tetraédricos previamente sin ocupar (Figura 5.27b) genera un defecto de Frenkel en la red. Este tipo de defecto es posible si hay una diferencia relativamente grande entre el tamaño del catión y el anión; en AgBr, el catión debe estar acomodado en un hueco tetraédrico que es apreciablem más pequeño que la posición octaédrica. En general, los defectos de Frenkel se observan en redes que están relativamente abiertas y en las cuales el número de coordinación es bajo.

Observación experimental de defectos de Schottky y de Frenkel

Hay varios métodos que pueden utilizarse para estudiar la incidencia de defectos de Schottky y de Frenkel en cristales estequiométricos pero el más sencillo, en principio, es medir la densidad del cristal con extraordinaria precisión. Una baja concentración de defectos de Schottky conduce a que la densidad observada para un cristal sea más baja que la calculada a partir de difracción de rayos X y de datos basados en el tamaño y la estructura de la celda unidad. Por otra parte, como el defecto de Frenkel no supone cambio en el número de átomos o iones presentes, no se observará tal diferencia de densidad.



(a) (b)

Fig. 5.27 El bromuro de plata adopta una red de NaCl. (a) Una red ideal puede describirse en términos de iones Ag^+ ocupando huecos octaédricos en una disposición de empaquetamiento cúbico compacto de iones bromuro. (b) Un defecto de Frenkel en AgBr supone la migración de iones Ag^+ a huecos tetraédricos; en el diagrama, un ion Ag^+ ocupa un hueco tetraédrico que, originariamente, estaba vacante en (a), dejando el hueco octaédrico central vacío. Código de colores: Ag, gris claro; Br, dorado.

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- empaquetamiento compacto (de esferas o átomos)
- red cúbica compacta (ccp)
- red hexagonal compacta (hcp)
- red cúbica centrada en las caras (fcc)
- red cúbica simple
- red cúbica centrada en el cuerpo (bcc)
- número de coordinación (en una red)
- celda unidad
- hueco intersticial
- polimorfo
- diagrama de fases
- radio metálico
- aleación
- resistividad eléctrica
- teoría de bandas
- *band gap*
- aislante
- semiconductor
- semiconductores intrínsecos y extrínsecos
- semiconductores de tipo n y p
- dopaje (semiconductor)
- radio iónico
- estructura de NaCl
- estructura de CsCl
- estructura de CaF_2 (fluorita)
- estructura de antifluorita
- estructura de blenda de zinc
- estructura de diamante
- estructura de wurtzita
- estructura de β-cristobalita
- estructura de TiO_2 (rutilo)
- estructuras de CdI_2 y $CdCl_2$ (capas)
- estructura de perovskita
- energía reticular
- ecuación de Born-Landé
- constante de Madelung
- exponente de Born
- ciclo de Born-Haber
- desproporción
- ecuación de Kapustinskii
- defecto de Schottky
- defecto de Frenkel

Bibliografía adicional

Empaquetamiento de esferas y estructuras de las redes iónicas

C. E. Housecroft and E. C. Constable (2002) *Chemistry*, Prentice Hall, Harlow – Los Capítulos 7 y 8 dan explicaciones detalladas a nivel de introducción.

A. F. Wells (1984) *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn, Clarendon Press, Oxford – Los Capítulos 4 y 6 presentan descripciones cuidadosas que van de material básico a más avanzado.

Dictionary of Inorganic Compounds (1992), Chapman and Hall, London – La introducción al volumen 4 da un resumen útil de tipos de estructuras.

Determinación de estructuras

Véase .

Aleaciones

B. C. Giessen (1994) en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 1, p. 90 – Una perspectiva general detallada de las aleaciones con referencias adicionales.

A. F. Wells (1984) *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn, Clarendon Press, Oxford – El Capítulo 29 proporciona una excelente cobertura de tipos de estructuras metálicas y de aleaciones.

Semiconductores

M. Hammonds (1998) *Chemistry & Industry*, p. 219 – «Obtener energía del sol» ilustra la aplicación de las propiedades semiconductoras del Si.

C. E. Stanton, S. T. Nguyen, J. M. Kesselman, P. E. Laaibinis and N. S. Lewis (1994) en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 7, p. 3725 – Un resumen general actualizado de semiconductores que define la terminología pertinente y proporciona sugerencias para bibliografía adicional.

J. Wolfe (1998) *Chemistry & Industry*, p. 224 – «Sacar provecho del sol» describe las aplicaciones del Si y otros materiales en células solares.

Estado sólido: para información más general

A. K. Cheetham and P. Day (1992) *Solid State Chemistry*, Clarendon Press, Oxford.

M. Ladd (1994) *Chemical Bonding in Solids and Fluids*, Ellis Horwood, Chichester.

M. Ladd (1999) *Crystal Structures: Lattices and Solids in Stereoview*, Ellis Horwood, Chichester.

L. Smart and E. Moore (1992) *Solid State Chemistry: An Introduction*, Chapman and Hall, London.

A. R. West (1999) *Basic Solid State Chemistry*, 2nd edn, Wiley-VCH, Weinheim.

Problemas

5.1 Describir las similitudes y diferencias entre las disposiciones de empaquetamiento de esferas cúbico y hexagonal compacto, prestando especial atención a (a) números de coordinación, (b) huecos intersticiales y (c) celdas unidad.

5.2 Establecer el número de coordinación de una esfera en cada una de las siguientes disposiciones: (a) ccp; (b) hcp; (c) bcc; (d) fcc; (e) cúbica simple.

5.3 (a) El Li metal sufre un cambio de fase a 80 K (1 bar de presión) de la forma α a la β; una forma es bcc y la otra es una red compacta. Sugerir, razonando, cuál es cuál. ¿Qué nombre recibe este tipo de cambio estructural? (b) Sugerir por qué los botones de estaño en los uniformes militares del siglo XIX se desmenuzaban en inviernos especialmente fríos.

5.4 Basándose en la Tabla 5.2: (a) Escribir una ecuación para el proceso por el cual se define la entalpía de atomización estándar del cobalto. (b) Sugerir razones para la tendencia de las entalpías de atomización estándar al bajar en el grupo 1. (c) Dar posibles razones para la tendencia en los valores de ΔH_a° al pasar del Cs al Bi.

5.5 «El titanio disuelve el nitrógeno para dar una disolución sólida de composición $TiN_{0.2}$; la red metálica define una disposición hcp». Explicar el significado de esta afirmación y sugerir si, basándose en esta evidencia, $TiN_{0.2}$ es más probable que sea una aleación intersticial o de sustitución. Datos relevantes pueden encontrarse en el Apéndice 6 y en la Tabla 5.2.

5.6 ¿Qué se entiende por «teoría de bandas de los metales»?

5.7 (a) Dibujar una representación de la estructura del diamante y dar una descripción del enlace. (b) ¿Es adecuada la misma representación de enlace para el silicio, que es isoestructural del diamante? Si no lo es, sugerir una representación de enlace alternativa.

5.8 (a) Dar una definición de resistividad eléctrica y establecer cómo se relaciona con la conductividad eléctrica. (b) A 273-290 K, la resistividad eléctrica del diamante, Si, Ge y Sn α es aproximadamente 1×10^{11}, 1×10^{-3}, 0.46 y 11×10^{-8} Ωm. Razonar esta tendencia en los valores. (c) ¿Cómo varía la resistividad eléctrica con la temperatura para un metal típico y para un semiconductor?

5.9 Distinguir entre un semiconductor intrínseco y extrínseco dando ejemplos de materiales que entran en estas categorías y clasificando además los tipos de semiconductor extrínseco.

5.10 Los radios metálico, covalente y iónico del Al son 143, 130 y 54 pm, respectivamente; el valor de r_{ion} es para un ion con número de coordinación 6. (a) ¿Cómo se define cada una de estas cantidades? (b) Sugerir razones para la tendencia de estos valores.

5.11 Con relación a los tipos de red NaCl, CsCl y TiO_2 explicar qué significa (a) número de coordinación, (b) celda unidad, (c) compartir iones entre celdas unidad y (d) determi-

nación de la fórmula de una sal iónica a partir de la celda unidad.

5.12 Determinar el número de unidades fórmula de (a) CaF_2 en una celda unidad de fluorita y (b) TiO_2 en una celda unidad de rutilo.

5.13 (a) Confirmar que la celda unidad de la perovskita mostrada en la Figura 5.23a es consistente con una estequiometría $CaTiO_3$. Puede dibujarse una segunda celda unidad para la perovskita que tiene Ti(IV) en el centro de una celda cúbica; Ti(IV) está en un entorno octaédrico con respecto a los iones O^{2-}. ¿En qué posiciones deben estar los Ca^{2+} para que la celda unidad exhiba la estequiometría correcta para el compuesto? Dibujar un diagrama para ilustrar esta celda unidad.

5.14 (a) Dar una definición de energía reticular. ¿Significa esta definición que la entalpía de reacción asociada va a ser positiva o negativa? (b) Utilizar la ecuación de Born-Landé para calcular el valor de la energía reticular de KBr, para el cual $r_0 = 328$ pm. KBr adopta la red de NaCl; pueden encontrarse otros datos en las Tablas 5.3 y 5.4.

5.15 Utilizando datos de los Apéndices y el hecho de que $\Delta H_f^\circ(298\ K) = -859\ kJ\ mol^{-1}$, calcular el valor de la energía reticular para $BaCl_2$. Explicar las suposiciones hechas.

5.16 (a) Dado que $\Delta U(0\ K)$ y $\Delta H_f^\circ(298\ K)$ para MgO son -3795 y $-602\ kJ\ mol^{-1}$, respectivamente, obtener el valor de $\Delta H_{AE}^\circ(298\ K)$ para la reacción:

$$O(g) + 2e^- \rightarrow O^{2-}(g)$$

Pueden encontrarse otros datos en los Apéndices. (b) Comparar el valor calculado con el obtenido utilizando los datos de afinidad electrónica del Apéndice 9 y sugerir razones para las diferencias.

5.17 Analizar la interpretación de:
(a) $\Delta H_f^\circ(298\ K)$ se hace menos negativa a lo largo de la serie LiF, NaF, KF, RbF, CsF pero más negativa en la serie LiI, NaI, KI, RbI, CsI.
(b) La estabilidad térmica de los sulfatos de Ca, Sr y Ba isomorfos con respecto a la descomposición en el óxido metálico (MO) y SO_3 aumenta en la secuencia $CaSO_4 < SrSO_4 < BaSO_4$.

5.18 Para esta cuestión se necesitan los datos de las Tablas 5.3 y 5.4. (a) Estimar la energía reticular de CsCl si la distancia internuclear Cs–Cl es 356.6 pm. (b) Ahora consideremos un polimorfo de CsCl que cristaliza en la red del NaCl; estimar su energía reticular dado que la distancia Cs–Cl es 347.4 pm. (c) ¿Qué conclusiones se pueden sacar de la respuesta a los apartados (a) y (b)?

5.19 ¿Cuáles de los siguientes procesos se espera que sean exotérmicos? Razonar la respuesta.
(a) $Na^+(g) + Br^-(g) \rightarrow NaBr(s)$
(b) $Mg(g) \rightarrow Mg^{2+}(g) + 2e^-$
(c) $MgCl_2(s) \rightarrow Mg(s) + Cl_2(g)$
(d) $O(g) + 2e^- \rightarrow O^{2-}(g)$
(e) $Cu(l) \rightarrow Cu(s)$
(f) $Cu(s) \rightarrow Cu(g)$
(g) $KF(s) \rightarrow K^+(g) + F^-(g)$

Problemas generales

5.20 Dar una explicación para las observaciones siguientes.
(a) Elevar la temperatura de una muestra de Fe α desde 298 K a 1200 K (1 bar de presión) resulta en un cambio del número de coordinación de cada átomo de Fe de 8 a 12.
(b) Aunque es un no metal, el grafito se usa a menudo como material para electrodos.
(c) Las propiedades semiconductoras del silicio se pueden mejorar añadiendo cantidades pequeñísimas de boro.

5.21 ReO_3 es un prototipo de estructura. Cada centro de Re(VI) está en posición octaédrica con respecto a los centros de O^{2-}. La celda unidad puede describirse en términos de una disposición cúbica de centros de Re(VI) con cada O^{2-} en el centro de cada arista de la celda unidad. Dibujar una representación de la celda unidad y utilizar el diagrama para confirmar la estequiometría del compuesto.

5.22 Sugerir una explicación para cada una de las siguientes observaciones.
(a) El contenido en Cr y Ni de los aceros inoxidables utilizados para hacer hojas de cuchillos es diferente al utilizado en la fabricación de cucharas.
(b) Hay poca correspondencia entre los valores experimentales y calculados (Born-Landé) de la energía reticular para AgI pero una buena correspondencia para NaI.
(c) ThI_2 ha sido formulado como el compuesto de Th(IV) $Th^{4+}(I^-)_2(e^-)_2$. Comentar por qué es consistente con la observación de que ThI_2 tiene una baja resistividad eléctrica.

5.23 La primera lista contiene palabras o frases que tienen una «pareja» en la segunda lista, por ejemplo, «sodio» en la primera puede emparejarse con «metal» en la segunda. Hacer «parejas»; solo hay una pareja por cada par de palabras o frases.

Lista 1	Lista 2
Sodio	Estructura de antifluorita
Yoduro de cadmio	Semiconductor extrínseco
Hueco octaédrico	Óxido doble
Silicio dopado con galio	Polimorfos
Sulfuro de sodio	Estructura de fluorita
Perovskita	Metal
Fluoruro de calcio	Semiconductor intrínseco
Arseniuro de galio	Estructura en capas
Wurtzita y blenda de zinc	Coordinación 6
Óxido de estaño(IV)	Casiterita

Capítulo 6

Ácidos, bases e iones en disolución acuosa

TEMAS

- Propiedades del agua
- Molaridad, molalidad, estado estándar y actividad
- Ácidos y bases de Brønsted
- Energía de la disociación del agua
- Cationes hidratados
- Comportamiento anfótero
- Complejos de coordinación: introducción
- Constante del producto de solubilidad
- Solubilidad de sales iónicas
- Efecto del ion común
- Formación de complejos de coordinación
- Constantes de estabilidad

6.1 Introducción

La importancia del agua como medio en las reacciones inorgánicas se basa no solo en el hecho de que está mucho más disponible que cualquier otro disolvente, sino también en la abundancia de datos fisicoquímicos precisos en disolución acuosa en relación con la escasez de tales datos para disoluciones en disolventes no acuosos. Este capítulo trata principalmente de *equilibrios* y vamos a comenzar revisando los cálculos que intervienen en las constantes de equilibrio ácido-base.

El agua líquida es H_2O aproximadamente 55 molar, un hecho que normalmente se pasa por alto en el estudio de la química física clásica donde, por convenio, se considera que la *actividad* (*véase*) (y de ahí la concentración aproximada) del agua es la unidad.[†]

Ejemplo resuelto 6.1 Molaridad del agua

Demostrar que el agua pura es aproximadamente 55 molar.

Densidad del agua = 1 g cm^{-3}
Así, 1000 cm^3 (o 1 dm^3) tienen una masa de 1000 g
Para H_2O, $M_r = 18$

Número de moles en 1000 g $= \dfrac{1000}{18} = 55.5$ = número de moles por dm^3.

Por tanto, la concentración del agua pura es ≈ 55 mol dm^{-3}.

[†] No debe confundirse el uso de [ ] para la concentración con el uso de [ ] para indicar la presencia de un ion. Por ejemplo, $[OH]^-$ significa «ion hidróxido», pero $[OH^-]$ significa «concentración de iones hidróxido».

Ejercicios de autoevaluación

1. ¿Cuántos moles de H_2O hay en 100 g de agua pura? [*Respuesta* 5.55 moles]
2. Demostrar que el agua deuterada al 99.9% es ≈ 50 molar.

6.2 Propiedades del agua

Estructura y enlace de hidrógeno

A presión atmosférica, el H_2O sólida puede adoptar una de las dos formas polimórficas según las condiciones de cristalización. A presiones más elevadas, pueden existir cinco polimorfos que difieren en la disposición de los átomos de oxígeno en la red cristalina. Aquí vamos a considerar solamente la forma normal del hielo.

La estructura del hielo ha sido determinada con precisión utilizando técnicas de difracción de neutrones. La difracción de rayos X no es adecuada para localizar con exactitud los átomos de H (*véase* el principio de la). El hielo posee una red cristalina infinita (Figura 6.1). La clave para que la estructura sea rígida es el *enlace de hidrógeno intermolecular* (*véase también*). El entramado de enlaces de hidrógeno puede describirse en términos de una red cristalina de wurtzita (*véase*) en la cual los átomos de O ocupan las posiciones de *ambos*, el Zn y el S; esto coloca a cada átomo de O en un entorno de coordinación tetraédrico con respecto a los otros átomos de O. Cada átomo de O participa en cuatro enlaces con átomos de hidrógeno, utilizando dos pares de electrones sin compartir y dos átomos de H (Figura 6.1). Los enlaces de hidrógeno son asimétricos (distancias O–H = 101 pm y 175 pm) y no

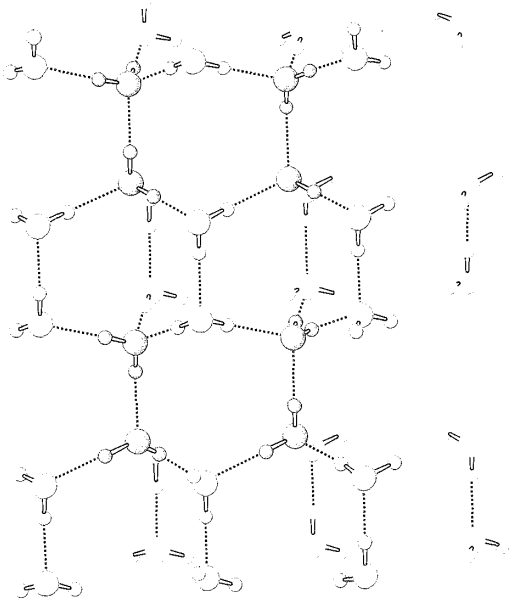


Fig. 6.1 Parte de la estructura del hielo; consiste en una red tridimensional de moléculas de H_2O unidos mediante enlaces de hidrógeno. (Basado en: L. Pauling (1960) *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca.)

lineales; cada átomo de H se sitúa ligeramente fuera de la línea O···O, de manera que el ángulo del enlace intramolecular H–O–H es 105°. La red de wurtzita está muy abierta y como resultado, el hielo tiene una densidad relativamente baja (0.92 g cm^{-3}). Al fundirse (273 K) la red cristalina colapsa parcialmente permitiendo que algunas cavidades de la misma sean ocupadas por moléculas de H_2O. Como consecuencia la densidad aumenta alcanzando un valor máximo a 277 K; entre 277 y 373 K, el efecto dominante es la expansión térmica y esto hace que la densidad disminuya (Figura 6.2). Incluso en el punto de ebullición (373 K), se mantienen muchos enlaces de hidrógeno y ésta es la causa de los elevados valores de la entalpía y entropía de vaporización del agua (Tabla 6.1 y *véase*). La fuerza de un enlace de hidrógeno en hielo o agua es ≈ 25 kJ mol^{-1} y, dentro de la masa líquida, los enlaces intermoleculares se están formando y rompiendo continuamente (transfiriendo de esta forma un protón entre las especies); el tiempo de vida de una molécula de H_2O determinada es tan solo de $\approx 10^{-12}$ s. Se han caracterizado estructuralmente grupos tales como $(H_2O)_{10}$ con moléculas de

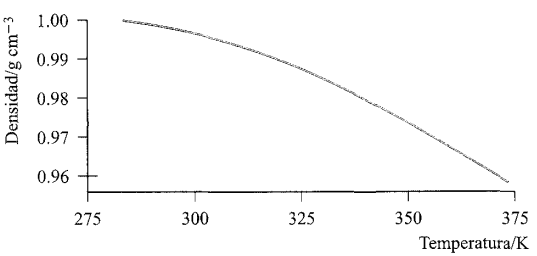


Fig. 6.2 Variación del valor de la densidad del agua entre 283 y 373 K.

Tabla 6.1 Selección de propiedades físicas del agua.

Propiedad	Valor
Punto de fusión/K	273.00
Punto de ebullición/K	373.00
Entalpía de fusión, ΔH°_{fus}(273 K)/kJ mol^{-1}	6.01
Entalpía de vaporización, ΔH°_{vap}(373 K)/kJ mol^{-1}	40.65
Entropía de vaporización, ΔS°_{vap}(373 K)/J mol^{-1} K^{-1}	109
Permitividad relativa (a 298 K)	78.39
Momento dipolar, μ/debye	1.84

H_2O con disposiciones similares al hielo, en algunos compuestos en estado sólido†.

Cuando el agua actúa como disolvente, los enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua se destruyen al ir formándose interacciones agua-soluto que pueden ser interacciones ion-dipolo (por ejemplo cuando se disuelve NaCl) o enlaces de hidrógeno de nueva formación (por ejemplo cuando se mezclan H_2O y MeOH).

La autoionización del agua

El agua está ionizada en pequeña medida (Ecuación 6.1) y el valor de la constante de autoionización, K_w (Ecuación 6.2), muestra que el equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda. La autoionización de la Ecuación 6.1 se conoce también como autoprotolisis.

$$2H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + [OH]^-(aq) \qquad (6.1)$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} \quad \text{(a 298 K)} \qquad (6.2)$$

Aunque utilizamos concentraciones en la Ecuación 6.2, es de forma aproximada; volveremos sobre esto en la .

En disolución acuosa, los protones están solvatados así que es más correcto escribir $[H_3O]^+(aq)$ que $H^+(aq)$. Incluso esto es simplificar demasiado ya que el ion oxonio está a su vez hidratado y están presentes también especies como $[H_5O_2]^+$ (*véase*), $[H_7O_3]^+$ y $[H_9O_4]^+$.

Si un líquido puro se disocia parcialmente en iones, se *autoioniza*.

El agua como ácido o base de Brønsted

Un *ácido de Brønsted* puede actuar como dador de protones y una *base de Brønsted* puede funcionar como aceptor de protones.

El equilibrio 6.1 pone de manifiesto que el agua puede funcionar como ácido y como base de Brønsted. En presencia de otros ácidos o bases de Brønsted, el papel del agua depende de la fuerza relativa de las diferentes especies en disolución. Cuando se burbujea HCl en agua, el gas se disuelve estableciéndose el Equilibrio 6.3.

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad (6.3)$$

† *Véase*: L. J. Barbour *et al.* (2000) *Chemical Communications*, p. 859.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 6.1 Las constantes de equilibrio K_a, K_b y K_w

Cuando se trata de equilibrios ácido-base en disolución acuosa, hay tres constantes de equilibrio que son de especial importancia:

- K_a es la constante de disociación del ácido.
- K_b es la constante de disociación de la base.
- K_w es la constante de autoionización del agua.

A continuación se dan las ecuaciones esenciales en relación a los equilibrios ácido-base. Las expresiones referentes a las concentraciones son aproximaciones ya que se deberían utilizar estrictamente actividades (*véase* el texto principal). Además, para un ácido débil, HA, se *supone* que la concentración en disolución acuosa del ácido disociado *en el equilibrio* es despreciable en relación con la concentración del ácido presente inicialmente; lo mismo para una base débil.

Para un ácido débil general HA, en disolución acuosa:

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Por convenio, $[H_2O] = 1$; en sentido estricto, la *actividad* del disolvente H_2O es 1 (*véase* **Sección 6.3**).

Para una base débil general B, en disolución acuosa:

$$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons BH^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

$$pK_a = -\log K_a \qquad K_a = 10^{-pK_a}$$

$$pK_b = -\log K_b \qquad K_b = 10^{-pK_b}$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14}$$

$$pK_w = -\log K_w = 14.00$$

$$K_w = K_a \times K_b$$

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Ejemplo de repaso 1: Calcular el pH de una disolución acuosa de ácido acético 0.020 M ($K_a = 1.7 \times 10^{-5}$)

El equilibrio en disolución acuosa es:

$$MeCO_2H(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [MeCO_2]^-(aq) + [H_3O]^+(aq)$$

y K_a viene dada por:

$$K_a = \frac{[MeCO_2^-][H_3O^+]}{[MeCO_2H][H_2O]} = \frac{[MeCO_2^-][H_3O^+]}{[MeCO_2H]}$$

ya que se toma $[H_2O]$ como la unidad al tratarse de *concentraciones de equilibrio*.

Como $[MeCO_2^-] = [H_3O^+]$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[MeCO_2H]}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times [MeCO_2H]}$$

La concentración *inicial* de $MeCO_2H$ es 0.020 mol dm^{-3} y al ser el grado de disociación muy pequeño, la concentración de *equilibrio* de $MeCO_2H \approx 0.020$ mol dm^{-3}.

$$[H_3O^+] = \sqrt{1.7 \times 10^{-5} \times 0.020}$$

$$[H_3O]^+ = 5.8 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Ahora podemos determinar el valor de pH:

$$pH = -\log [H_3O^+]$$
$$= -\log (5.8 \times 10^{-4})$$
$$= 3.2$$

Ejemplo de repaso 2: Calcular la concentración de $[OH]^-$ presente en una disolución de $Ca(OH)_2$ 5.0×10^{-5} mol dm^{-3}

A una concentración de 5.0×10^{-5} mol dm^{-3}, el $Ca(OH)_2$ está *totalmente* ionizado y cada mol de $Ca(OH)_2$ proporciona dos moles de $[OH]^-$.

$$[OH^-] = 2 \times 5.0 \times 10^{-5} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Para saber el pH, tenemos que calcular $[H_3O^+]$:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ (a 298 K)}$$

$$[H_3O^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.00 \times 10^{-4}} = 1.00 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = 10.0$$

Ejemplo de repaso 3: El valor de K_a para HCN es 4.0×10^{-10}. ¿Cuál es el valor de pK_b para $[CN]^-$?

La K_a para HCN y la K_b para $[CN]^-$ están relacionadas mediante la expresión:

$$K_a \times K_b = K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ (a 298 K)}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.0 \times 10^{-10}} = 2.5 \times 10^{-5}$$

$$pK_b = -\log K_b = 4.6$$

El cloruro de hidrógeno es un ácido mucho más fuerte que el agua. Esto significa que el HCl va a ceder un protón al H_2O y el Equilibrio 6.3 está desplazado en gran medida hacia la derecha, tanto como para considerar que el ácido clorhídrico está totalmente disociado, es decir, es un *ácido fuerte*. El agua acepta un protón para formar $[H_3O]^+$ comportándose así como una base de Brønsted. En sentido contrario, $[H_3O]^+$ actúa como un ácido *débil* y Cl^- como una base *débil*; son respectivamente, el *ácido conjugado* y la *base conjugada* de H_2O y HCl.

En una disolución acuosa de NH_3, el agua se comporta como un ácido de Brønsted, cediendo H^+ (Ecuación 6.4). En la Ecuación 6.4, $[NH_4]^+$ es el ácido conjugado de NH_3 mientras que

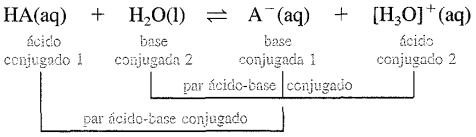
$[H_3O]^+$ es el ácido conjugado de H_2O. A la inversa, NH_3 es la base conjugada de $[NH_4]^+$ y $[OH]^-$ es la base conjugada de H_2O.

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [NH_4]^+(aq) + [OH]^-(aq) \quad (6.4)$$

La Ecuación 6.5 da el valor de K para el Equilibrio 6.4 y muestra que el NH_3 actúa como una *base débil* en disolución acuosa. De esto trataremos en el Ejemplo resuelto 6.2.

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5} \quad \text{(a 298 K)} \quad (6.5)$$

Los ácidos y bases conjugados se relacionan de la siguiente manera:



Ejemplo resuelto 6.2 *Manejo de los datos de constantes de equilibrio*

Utilizando los valores de K_a para $[NH_4]^+ = 5.6 \times 10^{-10}$ y $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$, determinar el valor de K para el Equilibrio 6.4.

En primer lugar, se escribe el equilibrio al que se refieren los datos del enunciado:

$$[NH_4]^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + [H_3O]^+(aq)$$

$$K_a = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + [OH]^-(aq)$$

$$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$$

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [NH_4]^+(aq) + [OH]^-(aq) \qquad K = ?$$

A continuación se escriben las expresiones para cada K:

$$K_a = 5.6 \times 10^{-10} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \quad (1)$$

$$K_w = 1.00 \times 10^{-14} = [H_3O^+][OH^-] \quad (2)$$

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad (3)$$

El lado derecho de la Ecuación (3) se puede escribir en función de los términos de la derecha de las Ecuaciones (1) y (2):

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{\left(\dfrac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}\right)}$$

Sustituyendo los valores de K_a y K_w se obtiene:

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.6 \times 10^{-10}} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Este valor está de acuerdo con el citado en el texto (Ecuación 6.5).

Ejercicios de autoevaluación

Estos ejercicios se refieren a los equilibrios del ejemplo resuelto.

1. Confirmar que $[NH_4]^+$ es un ácido más fuerte que H_2O en disolución acuosa.
2. Confirmar que NH_3 actúa como base en disolución acuosa.
3. Para cada equilibrio, escribir los pares ácido-base conjugado. (*Pista*: En el segundo equilibrio, H_2O actúa como ácido y como base.)

6.3 Definiciones y unidades en disolución acuosa

En esta sección trataremos de los convenios y unidades que se utilizan generalmente en el estudio de las disoluciones acuosas. En algunos aspectos, *no* son las mismas que las utilizadas en muchas otras ramas de la química. A nivel operativo en este libro y, a menudo, en el laboratorio, pueden hacerse ciertas aproximaciones pero resulta esencial entender sus limitaciones.

Molaridad y molalidad

Una disolución acuosa uno molar (1 M o 1 mol dm^{-3}) contiene un mol de soluto disuelto en un volumen suficiente de agua para dar 1 dm^3 *de disolución*. Por el contrario, si un mol de soluto se disuelve en 1 kg *de agua*, se dice que la disolución es uno molal (1 mol kg^{-1}).

Estado estándar

Ya estamos acostumbrados al concepto de estado estándar en relación a los sólidos, líquidos y gases puros. El estado estándar de una sustancia líquida o sólida, ya esté pura o en una mezcla, o para un disolvente se toma como el estado de la sustancia pura a 298 K y 1 bar de presión (1 bar = 1.00×10^5 Pa); el estado estándar de un gas es el del gas puro a 298 K y 1 bar de presión y comportándose como un gas ideal.

Para un *soluto en una disolución*, la definición de su estado estándar se refiere a una situación de *dilución infinita*: es el estado (hipotético) de molalidad estándar (m°), 1 bar de presión y exhibiendo el comportamiento de una disolución infinitamente diluida. En el estado estándar, las interacciones entre las moléculas o iones del soluto son despreciables.

Actividad

Cuando la concentración de un soluto es mayor de aproximadamente 0.1 mol dm^{-3}, las interacciones entre las moléculas o iones del soluto son significativas y las concentraciones reales y *efectivas* ya no son las mismas. Se hace necesario definir una nueva cantidad llamada *actividad*, que es una medida de la concentración pero que tiene en cuenta las interacciones entre las

especies en disolución. La *actividad relativa*, a_i, de un componente i es adimensional y está definida por la Ecuación 6.6 donde μ_i^o es el potencial químico estándar de i, R es la constante molar de los gases y T es la temperatura en kelvin.[†]

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \qquad (6.6)$$

La *actividad* de una sustancia pura en su estado estándar se define como la unidad.

La actividad relativa de un soluto esta relacionada con su *molalidad* por la Ecuación 6.7 donde γ_i es el coeficiente de actividad del soluto y m_i y m_i^o son la molalidad y la molalidad en el estado estándar, respectivamente. Como esta última se define como la unidad, la Ecuación 6.7 se reduce a la Ecuación 6.8.

$$a_i = \frac{\gamma_i m_i}{m_i^o} \qquad (6.7)$$

$$a_i = \gamma_i m_i \qquad (6.8)$$

Aunque todas las expresiones termodinámicas que tratan de disoluciones acuosas deberían ser definidas estrictamente en términos de actividad, los químicos inorgánicos y los estudiantes en particular, probablemente se van a encontrar con situaciones en las cuales se cumplen dos criterios:

- resolución de problemas en los que intervienen disoluciones muy diluidas ($\leqslant 1 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3});
- no se necesitan respuestas muy exactas.

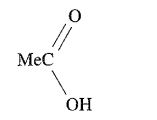
Si se mantienen estos criterios, entonces se puede aproximar la actividad de un soluto a su concentración que se mide, por lo general, en *molaridad*. En este libro se utiliza esta aproximación pero resulta crucial no olvidar las limitaciones de este enfoque.

6.4 Algunos ácidos y bases de Brønsted

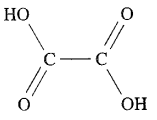
Cuanto mayor es el valor de K_a, más fuerte es el ácido.
Cuanto menor es el valor de pK_a, más fuerte es el ácido.
Cuanto mayor es el valor de K_b, más fuerte es la base.
Cuanto menor es el valor de pK_b, más fuerte es la base.

Ácidos carboxílicos: ejemplos de ácidos mono-, di- y polibásicos

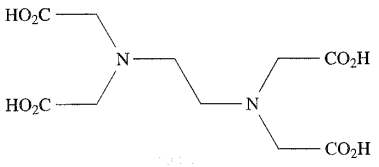
En los compuestos orgánicos, la acidez se asocia a menudo con la presencia de un grupo ácido carboxílico (CO_2H) y es relativamente sencillo determinar el número de *átomos de hidrógeno* ionizables en el sistema. El ácido acético,[‡] **6.1**, es un *ácido monoprótico* ya que puede ceder solo un protón. El ácido etanodioico (ácido oxálico), **6.2**, puede ceder dos protones y por tanto es un *ácido diprótico*. El *ácido tetraprótico* **6.3** y sus aniones derivados se encuentran comúnmente en la química de coordinación; el nombre trivial para este ácido es *N*, *N*, *N'*, *N'*-etilendiaminotetraacético (*véase*) y generalmente se abrevia como H_4EDTA.



(6.1)



(6.2)



(6.3)

El Equilibrio 6.9 describe la disociación de $MeCO_2H$ en disolución acuosa; es un ácido débil con $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ a 298 K.

$$MeCO_2H(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + [MeCO_2]^-(aq) \qquad (6.9)$$

Los ácidos **6.2** y **6.3** experimentan una *disociación en etapas* en disolución acuosa; las Ecuaciones 6.10 y 6.11 describen las etapas para el ácido oxálico.

$$\begin{matrix} CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{matrix}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + \begin{matrix} CO_2^- \\ | \\ CO_2H \end{matrix}(aq)$$

$$K_a(1) = 5.90 \times 10^{-2} \quad (298\ K) \qquad (6.10)$$

$$\begin{matrix} CO_2^- \\ | \\ CO_2H \end{matrix}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + \begin{matrix} CO_2^- \\ | \\ CO_2^- \end{matrix}(aq)$$

$$K_a(2) = 6.40 \times 10^{-5} \quad (298\ K) \qquad (6.11)$$

Cada etapa de disociación tiene una constante de equilibrio asociada (constante de disociación del ácido) y en general para los ácidos polipróticos K_a (1) > K_a (2) y así sucesivamente; es más difícil eliminar H^+ de un anión que de una especie neutra. Los valores de las constantes de equilibrio pueden depender de la temperatura y es importante incluir la temperatura a la cual se

[†] Para una discusión adicional, *véase*: P. Atkins and J. de Paula (2002) *Atkins' Physical Chemistry*, 7th edn, Oxford University Press, Oxford, p. 182.

[‡] El nombre sistemático para $MeCO_2H$ es ácido etanoico, pero ácido acético es el nombre trivial aceptado por la IUPAC.

aplican los valores dados. En general, los valores citados se refieren normalmente a 273 o 298 K. En este libro, a menos que se diga otra cosa, los valores de K_a se refieren a 298 K.

Ácidos inorgánicos

En química inorgánica, los *haluros de hidrógeno* y los *oxoácidos* son de especial importancia por lo que se refiere a comportamiento ácido en disolución acuosa. Los haluros de hidrógeno son monopróticos (Ecuación 6.12) y para X = Cl, Br e I, el equilibrio está muy desplazado a la derecha lo que hace que sean ácidos fuertes. En todos los casos, $K_a > 1$; obsérvese que esto significa que los valores de pK_a son negativos (pK_a HCl ≈ -7; HBr ≈ -9; HI ≈ -11) ya que $pK_a = -\log K_a$. En muchos casos la Ecuación 6.12 para X = Cl, Br o I se escribe mostrando solo la reacción en sentido directo, haciendo hincapié de ese modo en su comportamiento como ácido fuerte. El fluoruro de hidrógeno por otra parte es un ácido débil ($pK_a = 3.45$).

$$HX(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + X^-(aq) \qquad (6.12)$$

La definición de la IUPAC de *oxoácido* es «un compuesto que contiene oxígeno, al menos otro elemento, al menos un hidrógeno unido a oxígeno y que produce una base conjugada por pérdida de protones».

Ejemplos de oxoácidos incluyen ácido hipocloroso (HOCl), ácido perclórico ($HClO_4$), ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido fosfórico (H_3PO_4). Existen, para los oxoácidos, muchos nombres comunes bien establecidos y la IUPAC recomienda que dichos nombres se retengan. En este libro seguimos esta recomendación aunque en el Cuadro 6.2 se introduce la nomenclatura sistemática.

Existe una gran variedad de oxoácidos y en capítulos posteriores se introducen muchos de ellos. Obsérvese que:

- los oxoácidos pueden ser mono- di- o polipróticos;
- no todos los átomos de hidrógeno de un oxoácido son necesariamente ionizables.

Ácido nítrico, ácido nitroso y ácido hipocloroso son ejemplos de ácidos monopróticos; HNO_3 está esencialmente ionizado en su totalidad en disolución acuosa (Ecuación 6.13) pero HNO_2 y HOCl se comportan como ácidos débiles (Ecuaciones 6.14 y 6.15).

$$NHO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + [NO_3]^-(aq)$$

$$pK_a = -1.64 \qquad (6.13)$$

$$NHO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + [NO_2]^-(aq)$$

$$pK_a = 3.37\ (285\ K) \qquad (6.14)$$

$$HOCl(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + [OCl]^-(aq)$$

$$pK_a = 4.53 \qquad (6.15)$$

El ácido sulfúrico es diprótico; en disolución acuosa la primera etapa de disociación está muy desplazada hacia la derecha (Ecuación 6.16), pero $[HSO_4]^-$ es un ácido más débil (Ecuación 6.17). Pueden aislarse dos series de sales, por ejemplo hidrogenosulfato(1 −) de sodio ($NaHSO_4$) y sulfato de sodio (Na_2SO_4).

$$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + [HSO_4]^-(aq)$$

$$pK_a \approx -2.0 \qquad (6.16)$$

$$[HSO_4]^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + [SO_4]^{2-}(aq)$$

$$pK_a = 1.92 \qquad (6.17)$$

Las tablas de datos y la existencia de sales cristalinas pueden a veces resultar engañosas como en el caso de «ácido sulfuroso». *No* es posible aislar H_2SO_3 puro aunque a menudo se hace referencia al «ácido sulfuroso» y se dispone de valores para las constantes de disociación del ácido (Ecuaciones 6.18 y 6.19).

$$H_2SO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + [HSO_3]^-(aq)$$

$$pK_a = 1.82 \qquad (6.18)$$

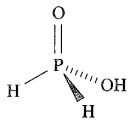
$$[HSO_3]^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + [SO_3]^{2-}(aq)$$

$$pK_a = 6.92 \qquad (6.19)$$

Una disolución acuosa de «ácido sulfuroso» puede prepararse disolviendo SO_2 en agua (Ecuación 6.20) pero la constante de equilibrio indica que dichas disoluciones contienen principalmente SO_2 disuelto. Una situación análoga surge con el «ácido carbónico», H_2CO_3 (*véase*).

$$SO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(aq) \quad K < 10^{-9} \qquad (6.20)$$

En los oxoácidos anteriores *cada* átomo de hidrógeno está unido a oxígeno en el ácido libre y el número de átomos de H corresponde al número de protones que puede ceder el ácido. Sin embargo, esto no siempre es así: por ejemplo, aunque el ácido fosfínico tiene la fórmula H_3PO_2, hay un solo enlace O–H (Estructura 6.4) y H_3PO_2 es *monoprótico* (Ecuación 6.21). Se dan más ejemplos de este tipo en la .



(6.4)

$$H_3PO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + [H_2PO_2]^-(aq) \qquad (6.21)$$

Bases inorgánicas: hidróxidos

Muchas bases inorgánicas son hidróxidos y el término *álcali* se utiliza comúnmente. Los hidróxidos del grupo 1 NaOH, KOH, RbOH y CsOH son bases fuertes, estando esencialmente totalmente disociadas en disolución acuosa; LiOH es más débil ($pK_b = 0.2$).

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 6.2 Nomenclatura de oxoácidos recomendada por la IUPAC

Aunque existe un método sistemático para nombrar los oxoácidos, a muchos de estos reactivos de laboratorio se les reconoce por sus nombres comunes (por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido nitroso). El problema con muchos nombres comunes es que con frecuencia ocultan información estructural y, lo que es más importante, no indican el número de átomos de hidrógeno ionizables. Cuando existen familias grandes de ácidos, por ejemplo los oxoácidos de azufre, los nombres sistemáticos son normalmente más útiles que los tradicionales.

Nomenclatura de hidrógeno (para oxoácidos del bloque *p*)

La *nomenclatura de hidrógeno* sistemática considera el oxoácido como una sal de hidrógeno de la correspondiente base conjugada. De esta manera, el número de átomos de hidrógeno ionizables resulta obvio inmediatamente. Además, la información estructural sobre la base conjugada está implícita en el nombre. Como ejemplo, consideremos el ácido nítrico (HNO_3) cuya base conjugada es el ion nitrato $[NO_3]^-$. El nombre sistemático para $[NO_3]^-$ es trioxonitrato(1 −). Este nombre contiene información suficiente para dibujar la estructura del anión. En la nomenclatura sistemática, *todos* los aniones derivados de un oxoácido tienen el sufijo «-ato», a diferencia del uso tradicional de «-ato» o «-ito». La carga del anión se incluye entre paréntesis al final del nombre. El nombre del oxoácido precursor se deduce añadiendo la palabra «hidrógeno» después del nombre del anión: HNO_3 es trioxonitrato(1 −) de hidrógeno. En casos sencillos, la carga puede omitirse ya que no añade información adicional. También es aceptable sustituir la carga por el estado de oxidación (como número romano en mayúscula) del átomo central, por ejemplo trioxonitrato(V). Más ejemplos:

Fórmula	Nombre tradicional	Nomenclatura de hidrógeno
H_2SO_4	Ácido sulfúrico	Tetraoxosulfato(2 −) de dihidrógeno Tetraoxosulfato(VI) de dihidrógeno
H_3PO_4	Ácido fosfórico (Ácido ortofosfórico)	Tetraoxofosfato(3 −) de trihidrógeno Tetraoxofosfato(V) de trihidrógeno
H_3PO_2	Ácido fosfínico (Ácido hipofosforoso)	Dihidrodioxofosfato(1 −) de hidrógeno Dihidrodioxofosfato(I) de hidrógeno

Nomenclatura ácida (oxoácidos del bloque *p* y del bloque *d*)

Se trata de un método alternativo de nomenclatura pero que no es tan fácilmente interpretable en términos de estructura como la nomenclatura de hidrógeno. El nombre consiste en dos palabras, la primera siempre es «ácido». El nombre da el número de átomos de oxígeno unidos al átomo central, la identidad del átomo central y (normalmente) el estado de oxidación del átomo central. La segunda palabra del nombre siempre termina en «-ico», en contraste con el uso tradicional de «-ico» u «-oso». En la tabla se recogen ejemplos seleccionados:

Fórmula	Nombre tradicional	Nomenclatura de hidrógeno
HNO_3	Ácido nítrico	Ácido trioxonítrico(V)
HNO_2	Ácido nitroso	Ácido dioxonítrico(III)
H_2SO_4	Ácido sulfúrico	Ácido tetraoxosulfúrico(VI)
$HClO_4$	Ácido perclórico	Ácido tetraoxoclórico(VII)

Para reglas detalladas, *véase*: *IUPAC: Nomenclature of Inorganic Chemistry (Recommendations 1990)*, ed. G. J. Leigh, Blackwell Scientific Publications, Oxford, p. 122 y p. 248.

Bases inorgánicas: bases nitrogenadas

El término «bases nitrogenadas» suele sugerir amoniaco y aminas orgánicas (RNH_2), pero hay una serie de bases nitrogenadas inorgánicas importantes relacionadas con el NH_3. El amoniaco se disuelve en agua y funciona como una base débil, aceptando H^+ para formar el ion amonio (Ecuación 6.4). Aunque a las disoluciones de NH_3 en agua se les llama a menudo hidróxido de amonio, no es posible aislar muestras sólidas de «NH_4OH». La confusión puede derivar de las tablas de datos para las constantes de disociación de las bases; algunas tablas citan K_b o pK_b mientras que otras dan valores de K_a o pK_a. Para la relación entre K_a y K_b, *véase* . Así, un valor de pK_a para «amoniaco» de 9.25 es realmente el del ion amonio y se refiere al Equilibrio 6.22, mientras que un valor de pK_b de 4.75 se refiere al Equilibrio 6.4.

$$[NH_4]^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + NH_3(aq)$$

$$pK_a = 9.25 \qquad (6.22)$$

Ejemplo resuelto 6.3 Relación entre pK_a y pK_b para una base débil

El grado de disociación del NH_3 en disolución acuosa puede describirse en términos del valor tanto de K_a como de K_b. Deducir una relación entre los valores de pK_a y pK_b.

K_b se refiere al equilibrio:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [NH_4]^+(aq) + [OH]^-(aq)$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

K_a se refiere al equilibrio:

$$[NH_4]^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + NH_3(aq)$$

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

Combinando las dos expresiones se obtiene:

$$\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{K_b}{[OH^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a}$$

$$K_b \times K_a = [H_3O^+][OH^-]$$

El producto de la derecha es igual a la constante de autodisociación del agua, K_w:

$$K_b \times K_a = K_w = 1.00 \times 10^{-14}$$

y por tanto:

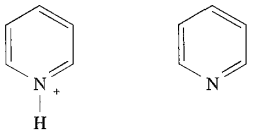
$$pK_b + pK_a = pK_w = 14.00$$

Ejercicios de autoevaluación

1. Si pK_a para el ácido conjugado de $PhNH_2$ es 4.63, ¿Cuál es pK_b para $PhNH_2$? ¿A qué equilibrio se refieren K_a y K_b?
[*Respuesta* 9.37; solucionarlo por analogía a los anteriores para NH_3]

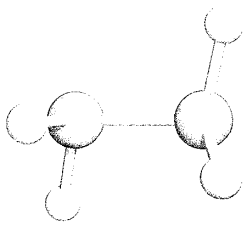
2. Para N_2H_4, $pK_b = 6.05$. ¿Cuál es la K_b?
[*Respuesta* 8.91×10^{-7}]

3. pK_a para el ion piridinio es 5.25. Calcular el valor de K_b para la piridina.



[*Respuesta* 1.78×10^{-9}]

La hidrazina, N_2H_4, **6.5**, es una base de Brønsted débil ($pK_b = 6.05$) más débil que NH_3; reacciona con ácidos fuertes para dar sales de hidrazinio (Ecuación 6.23).



(6.5)

$$N_2H_4(aq) + HCl(aq) \rightarrow [N_2H_5]Cl(aq) \qquad (6.23)$$

El valor de pK_b para hidroxilamina, NH_2OH, es 8.04 lo que demuestra que es una base más débil que NH_3 o N_2H_4.

6.5 Energía de la disociación de ácidos en disolución acuosa

Haluros de hidrógeno

La fuerza de diferentes ácidos en disolución acuosa suele estudiarse en libros de texto generales con una base cualitativa. En el caso de los haluros de hidrógeno, un tratamiento exacto en términos de cantidades termodinámicas medibles independientemente es *casi* imposible. Consideremos la disociación de HX (X es F, Cl, Br o I) en disolución acuosa (Equilibrio 6.24 o 6.25):

$$HX(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + X^-(aq) \qquad (6.24)$$

$$HX(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + X^-(aq) \qquad (6.25)$$

Los factores que influyen en el grado de disociación se resumen en la Figura 6.3. La Ecuación 6.26 relaciona K_a para la disociación de HX en disolución acuosa con ΔG° y ésta depende del cambio de entalpía y entropía (Ecuación 6.27).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \qquad (6.26)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \qquad (6.27)$$

El ciclo de Hess relaciona ΔH° para cada etapa (1) a (6) de la Figura 6.3 con la de la etapa de disociación en disolución. En la Figura 6.3, la etapa (2) es la ruptura del enlace H–X para la molécula en fase gaseosa. Las etapas (3) y (5) son la ionización del átomo de H gaseoso y la hidratación del ion H^+ gaseoso, respectivamente. Estas dos etapas son comunes a los cuatro haluros de hidrógeno. La etapa (4) es la ganancia de un electrón por el átomo X gaseoso y el cambio de entalpía asociado es $\Delta_{AE}H$ (*véase*). La etapa (6) es la hidratación de X^- gaseoso.

La etapa (1) provoca algunas dificultades experimentales. Es la inversa a la disolución de HX gaseoso en agua para formar HX solvatado *sin disociar*. Como HCl, HBr y HI están práctica-

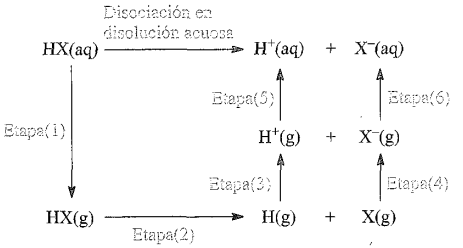


Fig. 6.3 La energía de la disociación de un haluro de hidrógeno, HX (X = F, Cl, Br o I) en disolución acuosa puede considerarse en términos de un ciclo de etapas. El significado de cada etapa se discute en el texto.

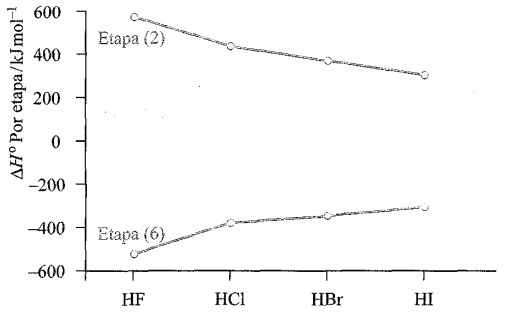


Fig. 6.4 Tendencias en los valores de $\Delta H°$ para las etapas (1), (2), (4) y (6) definidas en la Figura 6.3. [Datos: W. E. Dasent (1984) *Inorganic Energetics*, 2nd edn, Cambridge University Press, y referencias citadas.]

mente disociados totalmente en disolución acuosa, la medida de los cambios de entalpía o entropía para la etapa (1) debe ser estimada a partir de comparaciones un tanto insatisfactorias con haluros de gases nobles y de metilo. Para HF, que es un ácido débil en disolución acuosa diluida, podría parecer que los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la etapa (1) pueden obtenerse directamente. Sin embargo, los datos de espectroscopía IR indican que la especie presente en disolución es el par iónico con enlaces de hidrógeno fuertes $F^- \cdots HOH_2^+$.

Nos centraremos principalmente en las conclusiones extraídas a partir de los cálculos que utilizan el ciclo de la Figura 6.3.[†] En primer lugar, consideremos el cambio de entalpía para la disociación de HX(aq). Como los valores de $\Delta H°$ para las etapas (3) y (5) son independientes del haluro, es la suma de los valores de $\Delta H°$ para las etapas (1), (2), (4) y (6) la que determina la tendencia en los valores de $\Delta H°$ para la Reacción 6.25. La Figura 6.4 resume los datos e ilustra por qué, de hecho, hay bastante poca diferencia entre los valores del cambio de entalpía global para la Reacción 6.25 para cada uno de los haluros de hidrógeno. Cada una de las reacciones es exotérmica y los valores de $\Delta H°$ están en el orden HF < HCl < HBr ≈ HI. Si consideramos ahora el término $T\Delta S°$ para la Reacción 6.25 correspondiente a cada haluro, el efecto de su inclusión es bastante drástico y conduce a que $\Delta G°$ para la Reacción 6.25 para X = F es positivo mientras que los valores de $\Delta G°$ para HCl, HBr y HI son negativos (Tabla 6.2). Los valores calculados de pK_a pueden ahora obtenerse utilizando la Ecuación 6.26 y se dan en la Tabla 6.2. Para comparar, el valor *experimental* de pK_a para HF es 3.45. Es de gran importancia que pK_a para HF es positivo comparado con los valores negativos correspondientes a HCl, HBr y HI. La entalpía de disolución de HF ($-\Delta H°$ para la etapa (1)) es mayor que las de los otros haluros de hidrógeno: -48 kJ mol^{-1} para HF comparado con -18, -21 y -23 kJ mol^{-1} para HCl, HBr y HI, respectivamente. Esto junto con el enlace mucho más fuerte en HF, compensa la entalpía de hidratación más negativa de F^-, haciendo $\Delta H°$ para el proceso de disociación mucho menos negativo para HF que para cualquiera de los otros haluros Tabla 6.2). Los efectos de entropía, aunque más pequeños, contribuyen en la misma dirección. Es fácil de ver que una explicación de la fuerza relativa de ácidos de los haluros de hidrógeno no es un ejercicio trivial. Es más, la electronegatividad *no* entra en la discusión: hay que tener cuidado porque es demasiado fácil basándose en la electronegatividad (*véase*) llegar a la conclusión de que HF sea el ácido más fuerte de la serie.

[†] Para reglas detalladas, *véase*: W. E. Dasent (1984) *Inorganic Eenergetics*, 2nd edn, Cambridge University Press, Capítulo 5.

Tabla 6.2 Datos termodinámicos y valores calculados de pK_a para la disociación de los haluros de hidrógeno en disolución acuosa. Los valores de $\Delta H°$, $T\Delta S°$, $\Delta G°$ y pK_a se refieren al proceso de disociación mostrado en la Figura 6.3. Para las etapas (3) y (5) de la Figura 6.3, los valores de $\Delta H°$ son 1312 y -1091 kJ mol^{-1} respectivamente.

	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta H°$/kJ mol^{-1}	−22	−63	−71	−68
$T\Delta S°$/kJ mol^{-1}	−30	−10	−4	+3
$\Delta G°$/kJ mol^{-1}	+8	−53	−67	−71
pK_a calculado	1.4	−9.3	−11.7	−12.4

H_2S, H_2Se y H_2Te

Ciclos similares al de la Figura 6.3 pueden construirse para H_2S, H_2Se y H_2Te permitiendo estimar valores de K_a. Las Ecuaciones 6.28 a 6.30 dan la primera etapa de disociación.

$$H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + [HS]^-(aq)$$
$$pK_a(1) = 7.04 \qquad (6.28)$$

$$H_2Se(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + [HSe]^-(aq)$$
$$pK_a(1) = 3.9 \qquad (6.29)$$

$$H_2Te(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + [HTe]^-(aq)$$
$$pK_a(1) = 2.6 \qquad (6.30)$$

Aunque la explicación de la tendencia en los valores no es sencilla y algunos datos deben ser estimados (más que determinados experimentalmente), es evidente que la disminución de la fuerza de enlace X–H al aumentar el número atómico de X juega un papel importante al explicar lo que a menudo se cree que es una observación desconcertante: al bajar en el grupo 16 y hacerse X más metálico, su hidruro se vuelve más ácido.

6.6 Tendencias en una serie de oxoácidos $EO_n(OH)_m$

Para algunos elementos con estados de oxidación variables, pueden existir series de oxoácidos con diferente número de átomos de oxígeno (Tabla 6.3). No hay un tratamiento termodinámico adecuado para razonar las tendencias observadas en una serie, pero existen ciertos métodos empíricos para estimar K_a. El más conocido es la regla de Bell (Ecuación 6.31) que relaciona la

Tabla 6.3 Ejemplos de series de oxoácidos $EO_n(OH)_m$ para un elemento E; no todos los valores de pK_a determinados experimentalmente se conocen con el mismo grado de exactitud.

Fórmula del ácido	Notación $EO_n(OH)_m$	Estado de oxidación de E	$pK_a(1)$	$pK_a(1)$ estimada utilizando la regla de Bell
HNO_2	N(O)(OH)	+3	3.37	3
HNO_3	$N(O)_2(OH)$	+5	−1.64	−2
H_2SO_3	$S(O)(OH)_2$	+4	1.82	3
H_2SO_4	$S(O)_2(OH)_2$	+6	≈ −3	−2
HOCl	Cl(OH)	+1	7.53	8
$HClO_2$	Cl(O)(OH)	+3	2.0	3
$HClO_3$	$Cl(O)_2(OH)$	+5	−1.0	−2
$HClO_4$	$Cl(O)_3(OH)$	+7	≈ −8	−7

primera constante de disociación con el número de átomos de O «libres de hidrógeno» en un ácido de fórmula $EO_n(OH)_m$.

$$pK_a \approx 8 - 5n \qquad (6.31)$$

La Tabla 6.3 ilustra algunas comparaciones entre valores de pK_a determinados experimentalmente y los estimados por la regla de Bell. Por supuesto, este enfoque empírico no tiene en cuenta los efectos de cambiar el elemento E.

A menudo sucede (experimentalmente) que los valores sucesivos de pK_a para los miembros de una serie $EO_n(OH)_m$ difieren en unos 4 o 5. El aumento en la fuerza del ácido al aumentar el número de átomos de O unidos al átomo E se atribuye generalmente a la posibilidad mayor, en la base conjugada, de deslocalización de la carga negativa en los átomos de O.

6.7 Cationes hidratados: formación y propiedades ácidas

El agua como base de Lewis

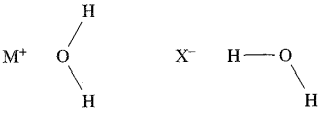
Aunque en este capítulo nos interesan principalmente los ácidos y bases de *Brønsted*, es importante no perder de vista la definición de *Lewis* de ácidos y bases; en este capítulo es relevante el hecho de que el agua funciona como base de Lewis cuando actúa como disolvente.

Un *ácido de Lewis* es un aceptor de electrones y una *base de Lewis* es un dador de electrones.

Cuando la sal de un metal se disuelve en agua, el catión y el anión están hidratados; estudiaremos la energía de este proceso en la Sección 6.9 pero por ahora vamos a considerar las interacciones entre los iones individuales (liberados de sus redes iónicas en disolución) y las moléculas de disolvente. Consideremos la disolución de NaCl. La Figura 6.5a muestra una representación esquemática de la formación de la capa de hidratación interna alrededor del Na^+. La interacción O ··· Na puede describirse en términos de una *interacción ion-dipolo*, mientras que la solvatación del anión puede describirse en términos de la formación de enlace de hidrógeno entre Cl^- y los átomos de H de las moléculas de H_2O que lo rodean.

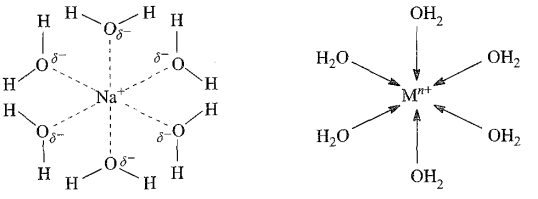
Hidratación es el caso específico de solvatación cuando el disolvente es agua.

La Figura 6.5b muestra otra representación de un hexaacuoión. Cada átomo de O cede un par de electrones al ion metálico M^{n+} y cada molécula de H_2O actúa como una base de Lewis mientras que el ion metálico funciona como ácido de Lewis. Implícitamente, estamos considerando que la interacción M–O es esencialmente covalente a diferencia del caso para el Na^+ en la Figura 6.5a. En la práctica, el carácter de la interacción metal···oxígeno varía según la naturaleza del ion metálico; el principio de neutralidad eléctrica guarda relación con esto (*véase*).



(6.6) (6.7)

Las configuraciones **6.6** y **6.7** han sido establecidas en la primera capa de hidratación para disoluciones *diluidas* de LiCl y NaCl mediante estudios detallados de difracción de neutrones. En disoluciones concentradas, el plano de la molécula de agua en **6.6** forma un ángulo de unos 50° con el eje $M^+ \cdots O$ (Figura 6.6) lo que implica interacción del catión con un par solitario de electrones más que una interacción ion-dipolo.



(a) (b)

Fig. 6.5 (a) La primera capa de hidratación de un ion Na^+; operan las interacciones ion-dipolo entre el ion Na^+ y las moléculas de H_2O. (b) Si el enlace metal-oxígeno posee un carácter covalente importante, la primera capa de hidratación puede representarse razonablemente mostrando enlaces coordinados de oxígeno a ion metálico; sin embargo, también hay una contribución iónica a la interacción de enlace.

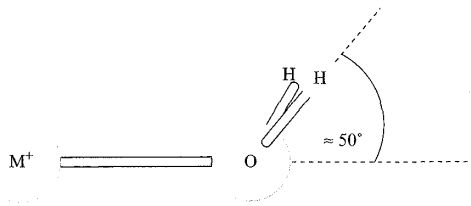


Fig. 6.6 Si el plano de cada molécula de agua en $[M(H_2O)_6]^+$ forma un ángulo de $\approx 50°$ con el eje $M^+ \cdots O$, esto sugiere que la interacción metal-oxígeno supone el uso de un par solitario del oxígeno.

Tanto para el catión como para el anión en NaCl y LiCl, hay seis moléculas de H_2O en la primera capa de hidratación (Figura 6.5). Estudios espectroscópicos sugieren que la hidratación de otros iones haluro es similar a la de Cl^- pero, para aniones más complejos, se dispone de muy pocos datos. Para un número limitado de cationes hidratados, los métodos de marcaje y la espectroscopía electrónica y de RMN proporcionan información fiable sobre número de coordinación y estequiometría.

Cationes hidratados como ácidos de Brønsted

En la química acuosa de los cationes, la *hidrólisis* se refiere a la pérdida reversible de H^+ a partir de una especie hidratada. El término hidrólisis también se utiliza no obstante en un contexto más amplio, por ejemplo la reacción:

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

es un proceso de hidrólisis.

Los cationes hidratados pueden actuar como ácidos de Brønsted por pérdida de H^+ a partir de una molécula de agua de coordinación (Ecuación 6.32).

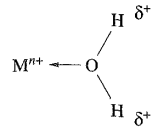
$$[M(H_2O)_6]^{n+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + [M(H_2O)_5(OH)]^{(n-1)+}(aq) \quad (6.32)$$

La posición del equilibrio (y por tanto, la fuerza del ácido) depende del grado en el que los enlaces O–H están *polarizados*, lo que está afectado por la densidad de carga del catión (Ecuación 6.33).

$$\text{Densidad de carga de un ion} = \frac{\text{carga del ion}}{\text{área de la superficie del ion}} \quad (6.33)$$

$$\text{Área de la superficie de una esfera} = 4\pi r^2$$

Cuando el H_2O se coordina a M^{n+}, el centro metálico retira la carga dejando en los átomos de H más δ^+ (Estructura **6.8**) que en el agua de disolución. Los cationes pequeños como Li^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+} y Ti^{3+} poseen una densidad de carga elevada y en los correspondientes iones hidratados, los átomos de H llevan una carga positiva importante. Los valores de pK_a para $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ y $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (Ecuaciones 6.34 y 6.35) ilustran el efecto cuando la carga del ion es elevada.



(6.8)

$$[Al(H_2O)_6]^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}(aq) + [H_3O]^+(aq) \quad pK_a = 5.0 \quad (6.34)$$

$$[Ti(H_2O)_6]^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [Ti(H_2O)_5(OH)]^{2+}(aq) + [H_3O]^+(aq) \quad pK_a = 3.9 \quad (6.35)$$

Resulta instructivo comparar la acidez de hexaacuoiones con la de otros ácidos. Los valores de pK_a para $MeCO_2H$ (Ecuación 6.9) y HOCl (Ecuación 6.15) son similares al de $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, mientras que pK_a para $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ es parecida a la de HNO_2 (Ecuación 6.14).

El color característico del ion $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ es morado, pero las disoluciones acuosas aparecen amarillas debido a la formación de las especies hidroxo $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ y $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+$ (Ecuaciones 6.36 y 6.37); *véase también* en el Capítulo 21 y la discusión correspondiente.

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}(aq) + [H_3O]^+(aq) \quad pK_a = 2.0 \quad (6.36)$$

$$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+(aq) + [H_3O]^+(aq) \quad pK_a = 3.3 \quad (6.37)$$

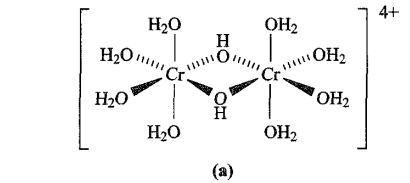
La fácil disociación de $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ significa que sus disoluciones acuosas deben estabilizarse por adición de ácido que (por el principio de Le Chatelier) desplaza el Equilibrio 6.36 hacia la izquierda.

La pérdida de protones está, en algunos casos, acompañada por la formación de especies dinucleares o polinucleares en disolución acuosa. Por ejemplo, después de la disociación de H^+ a partir de $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, el producto experimenta una condensación intermolecular (Ecuación 6.38). La especie dicromo resultante (Figura 6.7) contiene grupos hidroxilo *puente*†.

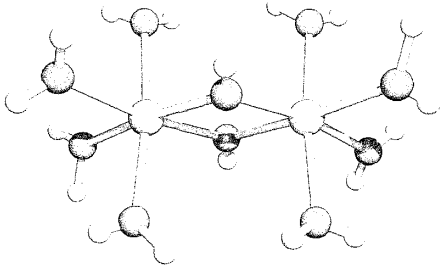
$$2[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+}(aq) \rightleftharpoons [(H_2O)_4Cr(\mu\text{-}OH)_2Cr(H_2O)_4]^{4+}(aq) + 2H_2O(l) \quad (6.38)$$

Una reacción análoga tiene lugar en el correspondiente sistema V(III). Al pasar de V(III) a V(IV), la densidad de carga en el centro de vanadio es suficiente para permitir la disociación de dos protones a partir de *una* molécula de H_2O de coordinación y se forma el oxovanadio(IV) azul o ion vanadilo, **6.9**. Es normal

† El prefijo μ significa que el grupo especificado está en posición *puente*; μ_3 significa un puente entre tres átomos, etc.



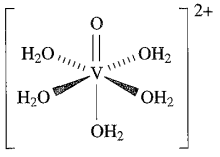
(a)



(b)

Fig. 6.7 (a) Representación esquemática de la estructura del catión dinuclear $[Cr_2(\mu\text{-}OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$. (b) La estructura (difracción de rayos X) de este catión determinada para la sal $[Cr_2(\mu\text{-}OH)_2(H_2O)_8][2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2SO_3]_4 \cdot 4H_2O$ [L. Spiccia *et al.* (1987) *Inorg. Chem.*, vol. 26, p. 474]. Código de colores: Cr, amarillo; O, rojo; H, blanco.

escribir este catión simplemente como $[VO]^{2+}$, aunque no es una especie de oxovanadio «desnuda», sin coordinar.



(6.9)

6.8 Óxidos e hidróxidos anfóteros

Comportamiento anfótero

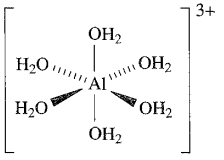
Si un óxido o hidróxido puede actuar como ácido o como base, se dice que es *anfótero*.

Algunos óxidos e hidróxidos pueden reaccionar tanto con ácidos como con bases funcionando por tanto como bases o como ácidos, respectivamente. El agua es probablemente el ejemplo más común pero en esta sección vamos a considerar la naturaleza anfótera de óxidos metálicos e hidróxidos. El óxido de aluminio, Al_2O_3, reacciona con ácidos (Ecuación 6.39) y con ion hidróxido (Ecuación 6.40).

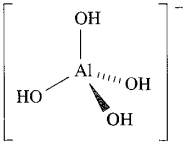
$$\gamma\text{-}Al_2O_3(s) + 3H_2O(l) + 6[H_3O]^+(aq) \rightarrow 2[Al(H_2O)_6]^{3+}(aq) \quad (6.39)$$

$$Al_2O_3(s) + 3H_2O(l) + 2[OH]^-(aq) \rightarrow 2[Al(OH)_4]^-(aq) \quad (6.40)$$

El hexaacuoión, **6.10**, puede ser aislado como, por ejemplo, la sal de sulfato después de la reacción con H_2SO_4. El ion $[Al(OH)_4]^-$, **6.11**, puede ser aislado como, por ejemplo, la sal de Na^+ si la fuente de hidróxido es NaOH.



(6.10)



(6.11)

De manera análoga, el hidróxido de aluminio es anfótero (Ecuaciones 6.41 y 6.42).

$$Al(OH)_3(s) + KOH(aq) \rightarrow K[Al(OH)_4](aq) \quad (6.41)$$

$$Al(OH)_3(s) + 3HNO_3(aq) \rightarrow Al(NO_3)_3(aq) + 3H_2O(l) \quad (6.41)$$

Tendencias periódicas en las propiedades *anfóteras*

Como estudiaremos en posteriores capítulos, el carácter de los óxidos de los elementos a lo largo de una fila de la tabla periódica (bloques *s* y *p*), cambia de básico a ácido, que es consistente con el cambio del carácter metálico a no metálico del elemento. Los elementos situados cerca de la denominada «línea diagonal» (Figura 6.8) poseen óxidos e hidróxidos anfóteros; en el grupo 2, $Be(OH)_2$ y BeO son anfóteros pero $M(OH)_2$ y MO (M = Mg, Ca, Sr o Ba) son básicos. Entre los óxidos del bloque *p*, Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3, GeO, GeO_2, SnO, SnO_2, PbO, PbO_2, As_2O_3, Sb_2O_3 y Bi_2O_3 son anfóteros. En el grupo 13, Ga_2O_3 es más ácido que Al_2O_3 mientras que In_2O_3 es más *básico* que Al_2O_3 o Ga_2O_3; para la mayor parte de su química, In_2O_3 puede conside-

Grupo 1	Grupo 2		Grupo 13	Grupo 14	Grupo 15	Grupo 16	Grupo 17	Grupo 18
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	bloque *d*	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

= Elementos no metálicos = Elementos metálicos

Fig. 6.8 La denominada «línea diagonal» divide metales y no metales, aunque algunos elementos situados cerca de la línea (por ejemplo Si) son semimetales.

rarse que tiene una naturaleza básica más que anfótera. En el grupo 14, tanto los óxidos de metal(II) como los de metal(IV) de Ge, Sn y Pb son anfóteros; en el grupo 15, solo los óxidos de menor estado de oxidación exhiben comportamiento anfótero siendo ácidos los óxidos M_2O_5. Para los óxidos M_2O_3 el carácter básico predomina al bajar en el grupo: $As_2O_3 < Sb_2O_3 < Bi_2O_3$.

6.9 Solubilidad de sales iónicas

Solubilidad y disoluciones saturadas

Cuando un sólido iónico, MX, se añade al agua, se establece el Equilibrio 6.43 (si los iones formados tienen una sola carga). Cuando se alcanza el equilibrio, la disolución está *saturada*.

$$MX(s) \rightleftharpoons M^+(aq) + X^-(aq) \qquad (6.43)$$

La *solubilidad* del sólido *a una temperatura determinada* es la masa de sólido que se disuelve cuando se alcanza el equilibrio en presencia de un exceso de sólido, dividida por la masa del disolvente. La solubilidad de las sales puede expresarse en función de la masa de sólido (en g) por kg de disolvente o en moles de soluto por kg de disolvente. Con frecuencia las tablas de datos dan la solubilidad en g de soluto por 100 g de disolvente, un orden de magnitud conveniente para el trabajo de laboratorio. La inclusión de la temperatura es decisiva ya que la solubilidad puede depender de forma significativa de la temperatura, como se ilustra para KI y $NaNO_3$ en la Figura 6.9. En comparación, la Figura 6.9 muestra que entre 273 y 373 K, la solubilidad de NaCl es prácticamente constante.

Los valores tabulados de *solubilidad de sales iónicas* se refieren a la máxima cantidad de sólido que se disuelve en una masa dada de agua para dar una disolución saturada.

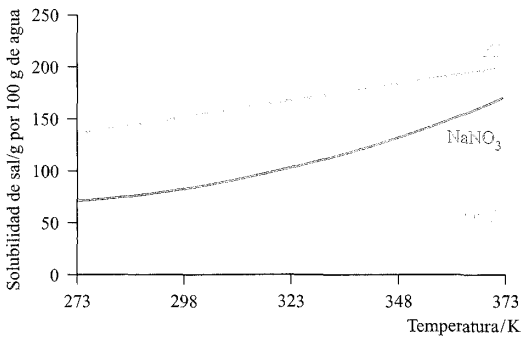


Fig. 6.9 Dependencia con la temperatura de la solubilidad en agua de yoduro de potasio y nitrato de sodio. La solubilidad del cloruro de sodio es prácticamente independiente de la temperatura en el intervalo 273-373 K.

Para disoluciones muy diluidas a 298 K, el valor numérico de una concentración en mol kg^{-1} es igual a la de mol dm^{-3} y la solubilidad de sales muy poco solubles (*véase* a continuación) se expresa por lo general en mol dm^{-3}.

Sales moderadamente solubles y producto de solubilidad

Si la solubilidad de una sal iónica es muy pequeña (es decir, una disolución saturada contiene muy pocos iones), se dice que la sal es *muy poco soluble*. Dichas sales incluyen algunas de las que, de forma aproximada, podrían considerarse «insolubles», por ejemplo AgCl y $BaSO_4$. La Ecuación 6.44 muestra el equilibrio que se establece en disolución acuosa al disolverse el CaF_2.

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq) \qquad (6.44)$$

La expresión de la constante de equilibrio debería darse estrictamente en función de las actividades (*véase*) de las especies implicadas, pero como se trata de disoluciones muy diluidas podemos expresar K en función de las concentraciones (Ecuación 6.45).

$$K = \frac{[Ca^{2+}][F^-]^2}{[CaF_2]} \qquad (6.45)$$

La actividad de cualquier sólido es, *por convenio*, la unidad. La constante de equilibrio se da por tanto en función de las *concentraciones de equilibrio* de los iones disueltos y se denomina *producto de solubilidad* o *constante de solubilidad*, K_{ps} (Ecuación 6.46).

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2 \qquad (6.46)$$

En la Tabla 6.4 se recogen valores de K_{ps} para una serie de sales muy poco solubles.

Tabla 6.4 Valores de K_{ps}(298 K) para una selección de sales muy poco solubles.

Compuesto	Fórmula	K_{sp}(298 K)
Sulfato de bario	$BaSO_4$	1.07×10^{-10}
Carbonato de calcio	$CaCO_3$	4.96×10^{-9}
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	4.68×10^{-6}
Fosfato de calcio	$Ca_3(PO_4)_2$	2.07×10^{-33}
Hidróxido de hierro(II)	$Fe(OH)_2$	4.87×10^{-17}
Sulfuro de hierro(II)	FeS	6.00×10^{-19}
Hidróxido de hierro(III)	$Fe(OH)_3$	2.64×10^{-39}
Yoduro de plomo(II)	PbI_2	8.49×10^{-9}
Sulfuro de plomo(II)	PbS	3.00×10^{-28}
Carbonato de magnesio	$MgCO_3$	6.82×10^{-6}
Hidróxido de magnesio	$Mg(OH)_2$	5.61×10^{-12}
Cloruro de plata(I)	AgCl	1.77×10^{-10}
Bromuro de plata(I)	AgBr	5.35×10^{-13}
Yoduro de plata(I)	AgI	8.51×10^{-17}
Cromato de plata(I)	Ag_2CrO_4	1.12×10^{-12}
Sulfato de plata(I)	Ag_2SO_4	1.20×10^{-5}

Ejemplo resuelto 6.4 Producto de solubilidad

El producto de solubilidad para PbI_2 es 8.49×10^{-9} (298 K). Calcular la solubilidad de PbI_2 en g por 100 g de agua.

El equilibrio para la disolución de yoduro de plomo(II) es:

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2I^-(aq)$$

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2$$

Un mol de PbI_2 se disuelve para dar un mol de Pb^{2+} y dos moles de I^- y la solubilidad de PbI_2 (en mol dm^{-3}) es igual a la concentración de Pb^{2+} acuoso. Como $[I^-] = 2[Pb^{2+}]$, podemos volver a escribir la expresión para K_{ps} y así obtener $[Pb^{2+}]$:

$$K_{ps} = 4[Pb^{2+}]^3$$

$$8.49 \times 10^{-9} = 4[Pb^{2+}]^3$$

$$[Pb^{2+}] = \sqrt[3]{2.12 \times 10^{-9}} = 1.28 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

La solubilidad de PbI_2 es por tanto 1.28×10^{-3} mol dm^{-3} a 298 K.

Pasando a g por 100 g de agua:

$$M_r\ PbI_2 = 461$$

Solubilidad de PbI_2

$$= (1.28 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}) \times (461 \text{ g mol}^{-1}) =$$

$$= 0.590 \text{ g dm}^{-3}$$

1.00 dm^{-3} de agua tiene una masa de 1.00 kg (a 298 K)

Solubilidad de PbI_2 = 0.590 g por kg de agua

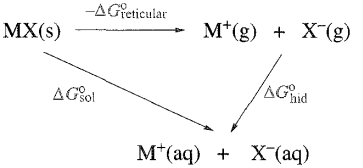
= 0.0590 g por 100 g de agua a 298 K

Ejercicios de autoevaluación

1. El producto de solubilidad para Ag_2SO_4 es 1.20×10^{-5} (298 K). ¿Cuál es la solubilidad de Ag_2SO_4 en (a) mol dm^{-3} y (b) g por 100 g de agua?
   [*Respuesta* (a) 1.44×10^{-2} mol dm^{-3}; (b) 0.45 g por 100 g]
2. Si la solubilidad de AgI es 2.17×10^{-6} g dm^{-3}, calcular K_{ps}.
   [*Respuesta* 8.50×10^{-17}]
3. El valor de K_{ps} para el carbonato de litio es 8.15×10^{-4} (298K). Calcular la solubilidad de Li_2CO_3 en (a) mol dm^{-3} y (b) g por 100 g de agua.
   [*Respuesta* (a) 5.86×10^{-2} mol dm^{-3}; (b) 0.434 g por 100 g]
4. La solubilidad del hidróxido de hierro(II) en agua es 2.30×10^{-6} mol dm^{-3} a 298 K. Determinar la constante de equilibrio para el proceso:
   $Fe(OH)_2(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + 2[OH]^-(aq)$
   [*Respuesta* 4.87×10^{-17}]

Energía de la disolución de una sal iónica: ΔG°_{sol}

Podemos considerar el equilibrio entre una sal sólida MX y sus iones en disolución acuosa saturada en términos del ciclo termodinámico de la Ecuación 6.47.



donde $\Delta G^\circ_{reticular}$ = cambio de energía de Gibbs estándar para la formación de la red iónica a partir de los iones gaseosos; ΔG°_{hid} = cambio de energía de Gibbs estándar para la hidratación de los iones gaseosos; y ΔG°_{sol} = cambio de energía de Gibbs estándar para la disolución de la sal iónica.

En este ciclo, ΔG°_{sol} se relaciona por medio de la Ecuación 6.48 con la constante de equilibrio, K, para el proceso de disolución; para una sal poco soluble, constante de equilibrio es K_{ps}.

$$\Delta G^\circ_{sol} = -RT \ln K \qquad (6.48)$$

En principio, es posible utilizar datos de la energía de Gibbs para calcular los valores de K y esto es especialmente valioso para obtener valores de K_{ps}. Sin embargo, se presentan dos problemas al determinar valores de ΔG°_{sol} utilizando el ciclo 6.47. En primer lugar, ΔG°_{sol} es una diferencia pequeña entre dos cantidades mucho más grandes (Ecuación 6.49) ninguna de las cuales se conoce normalmente con exactitud. La situación empeora por la relación exponencial entre ΔG°_{sol} y K. En segundo lugar, las energías de hidratación no son cantidades muy accesibles como se verá posteriormente.

$$\Delta G^\circ_{sol} = \Delta G^\circ_{hid} - \Delta G^\circ_{reticular} \qquad (6.49)$$

Un método alternativo para obtener valores de ΔG°_{sol} es utilizar la Ecuación 6.50 que relaciona la energía de formación para las especies involucradas con el cambio de energía para la disolución de MX(s) (Reacción 6.43).

$$\Delta G^\circ_{sol} = \Delta G^\circ_f(M^+, aq) + \Delta G^\circ_f(X^-, aq) - \Delta G^\circ_f(MX, s) \qquad (6.50)$$

Los valores de $\Delta G^\circ_f(M^+, aq)$ y $\Delta G^f_o(X^-, aq)$ pueden ser determinados a menudo a partir de potenciales de reducción estándar (*véase*), por medio de la Ecuación 6.51; las tablas con valores de ΔG°_f(MX, s) para una gran variedad de sales están fácilmente disponibles. La Ecuación 6.51 y su utilización se discuten con detalle en el Capítulo 7, el Ejemplo resuelto 7.9 es especialmente relevante.

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ \qquad (6.51)$$

donde F = constante de Faraday = 96 485 C mol^{-1}.

La magnitud de ΔG°_{sol} depende del balance entre los correspondientes términos $T\Delta S^\circ_{sol}$ y ΔH°_{sol} (Ecuación 6.52).

$$\Delta G^\circ_{sol} = \Delta H^\circ_{sol} - T\Delta S^\circ_{sol} \qquad (6.52)$$

Los experimentos termoquímicos (es decir, medir el calor desprendido o absorbido durante la disolución de una sal iónica) proporcionan un método para determinar valores del cambio de entalpía, ΔH°_{sol}. Si se ha determinado ΔG°_{sol}, entonces puede obtenerse ΔS°_{sol} por medio de la Ecuación 6.52. Las tendencias

Tabla 6.5 Solubilidad y valores para el cambio de energía de Gibbs, entalpía y entropía de disolución a 298 K para los haluros de sodio y de plata; el cambio de entropía se da en la forma del término $T\Delta S^\circ_{sol}$ (T = 298 K). La formación de hidratos de NaBr, NaI y AgF sólidos se ha despreciado en el cálculo de ΔG°_{sol} para estos compuestos.

Compuesto	Solubilidad/g por 100 g de agua a 298 K	Solubilidad/mol por 100 g de agua a 298 K	ΔG°_{sol}/kJ mol^{-1}	ΔH°_{sol}/kJ mol^{-1}	$T\Delta S^\circ_{sol}$/kJ mol^{-1}
NaF	4.2	0.10	+7.9	+0.9	−7.0
NaCl	36	0.62	−8.6	+3.9	+12.5
NaBr	91	0.88	−17.7	−0.6	+17.1
NaI	184	1.23	−31.1	−7.6	+23.5
AgF	182	1.43	−14.4	−20.3	−5.9
AgCl	8.9×10^{-5}	6.2×10^{-7}	+55.6	+65.4	+9.8
AgBr	8.4×10^{-6}	4.5×10^{-8}	+70.2	+84.4	+14.2
AgI	2.8×10^{-7}	1.2×10^{-9}	+91.7	+112.3	+20.6

observadas en los valores de estos parámetros termodinámicos no se analizan fácilmente ya que hay una gran variedad de factores que contribuyen al signo y la magnitud de ΔS°_{sol} y ΔH°_{sol} y, por tanto, a ΔG°_{sol} y a la solubilidad real de una sal determinada. La Tabla 6.5 proporciona datos importantes para haluros de sodio y de plata. El aumento de solubilidad a pasar de NaF a NaBr corresponde a un valor progresivamente más negativo para ΔG°_{sol} y los términos ΔH°_{sol} y $T\Delta S^\circ_{sol}$ contribuyen *ambos* a esta tendencia. Por el contrario, los haluros de plata muestran el comportamiento opuesto y la solubilidad en disolución acuosa sigue la secuencia AgF > AgCl > AgBr > AgI. Mientras los valores del término $T\Delta S^\circ_{sol}$ se hacen más positivos al pasar de AgF a AgI (es decir, la misma tendencia que para los haluros de sodio), el término ΔH°_{sol} también se hace más positivo. Combinados en la Ecuación 6.52, esto conduce a valores de ΔG°_{sol} para AgF, AgCl, AgBr y AgI que se vuelven cada vez más positivos (Tabla 6.5). El origen de este resultado reside en la contribución no electrostática a la energía de red, que progresivamente estabiliza el sólido respecto a los iones acuosos al pasar de AgF a AgI (*véase*). Incluso considerando solo dos series de haluros metálicos, queda claro que no es posible proporcionar una explicación general para las tendencias observadas en la solubilidad de sales iónicas.

Energía de la disolución de una sal iónica: hidratación de iones

Ya hemos visto (Ecuación 6.47) que el cambio de energía que acompaña la hidratación de una sal iónica contribuye a la solubilidad de la sal y también hemos mencionado que los valores de ΔG°_{hid} y los correspondientes cambios de entalpía y entropía no son cantidades fácilmente accesibles. En esta sección, vamos a examinar más de cerca ΔG°_{hid}, ΔH°_{hid} y ΔS°_{hid}; la Ecuación 6.53 da el proceso general de hidratación al que se refieren estas cantidades.

$$\left.\begin{aligned} M^+(g) &\rightarrow M^+(aq) \\ X^-(g) &\rightarrow X^-(aq) \end{aligned}\right\} \qquad (6.53)$$

El problema principal es que los iones individuales no pueden estudiarse aislados y las medidas experimentales de ΔH°_{hid} están limitadas a los que suponen pares de iones que no interaccionan. Aún en ese caso, el problema no es sencillo.

En principio, el valor de ΔG°_{hid} (en J mol^{-1}) para un ion de carga ze y radio r_{ion} (en m) puede calcularse basándose en la electrostática, utilizando la Ecuación 6.54.

$$\Delta G^\circ_{hid} = -\frac{Lz^2e^2}{8\pi\varepsilon_0 r_{ion}}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right) \qquad (6.54)$$

donde L = número de Avogadro = 6.022×10^{23} mol^{-1}; e = carga del electrón = 1.602×10^{-19} C; ε_0 = permitividad del vacío = 8.854×10^{-12} F m^{-1} y ε_r = permitividad relativa del agua (constante dieléctrica) = 78.7.

En la práctica, esta expresión no da resultados satisfactorios ya que la permitividad relativa (*véase*) del agua en cantidad no es válida cerca del ion y los valores disponibles de r_{ion} se refieren a redes iónicas en vez de a iones hidratados.

El modo más sencillo de obtener funciones termodinámicas de hidratación para iones individuales se basa en la suposición de que iones muy grandes como $[Ph_4As]^+$ y $[BPh_4]^-$ tienen los mismos valores de ΔG°_{hid}, etc. A partir de datos para sales que contienen los pares catión-anión adecuados (por ejemplo, $[Ph_4As][BPh_4]$, $[Ph_4As]Cl$ y $K[BPh_4]$), pueden obtenerse datos para los iones individuales (por ejemplo, K^+ y Cl^-). Sin embargo, medidas *experimentales* directas que impliquen $[Ph_4As][BPh_4]$ no son factibles debido a la baja solubilidad de esta sal en agua. Por consiguiente, los datos para este compuesto son teóricos.

Un método alternativo para obtener funciones termodinámicas de hidratación se basa en asignar arbitrariamente un valor de ΔH°_{hid} (H^+, g) = 0. Empezando por ahí y utilizando valores de ΔH°_{hid} para una serie de *sales* iónicas y los haluros de hidrógeno, puede obtenerse un conjunto autoconsistente de entalpías de hidratación *relativas*. Métodos más sofisticados se basan en la estimación de ΔH°_{hid} (H^+, g) = −1019 kJ mol^{-1}, la Tabla 6.6 recoge los correspondientes valores absolutos de ΔH°_{hid} para una serie de iones.

Los valores de entropía de hidratación, ΔS°_{hid}, pueden obtenerse asignando (por convenio) un valor de cero para la entropía absoluta, S°, de H^+ gaseoso. La Tabla 6.6 da valores de ΔS°_{hid} para iones seleccionados y los correspondientes valores de

Tabla 6.6 Valores absolutos de ΔH°_{hid}, ΔS°_{hid}, ΔG°_{hid} (a 298 K) y radios iónicos para iones seleccionados.

Ion	ΔH°_{hid}/kJ mol^{-1}	ΔS°_{hid}/JK^{-1} mol^{-1}	$T\Delta S^\circ_{hid}$/kJ mol^{-1} (para T = 298 K)	ΔG°_{hid}/kJ mol^{-1}	r_{ion}/pm‡
H^+	−1091	−130	−39	−1052	—
Li^+	−519	−140	−42	−477	76
Na^+	−404	−110	−33	−371	102
K^+	−321	−70	−21	−300	138
Rb^+	−296	−70	−21	−275	149
Cs^+	−271	−60	−18	−253	170
Mg^{2+}	−1931	−320	−95	−1836	72
Ca^{2+}	−1586	−230	−69	−1517	100
Sr^{2+}	−1456	−220	−66	−1390	126
Ba^{2+}	−1316	−200	−60	−1256	142
Al^{3+}	−4691	−530	−158	−4533	54
La^{3+}	−3291	−430	−128	−3163	105
F^-	−504	−150	−45	−459	133
Cl^-	−361	−90	−27	−334	181
Br^-	−330	−70	−21	−309	196
I^-	−285	−50	−15	−270	220

‡Los valores de r_{ion} se refieren a un número de coordinación de 6 en el estado sólido.

ΔG°_{hid} se obtienen sustituyendo ΔS°_{hid} y ΔH°_{hid} en la Ecuación 6.52 (T = 298 K). La inspección de la Tabla 6.6 pone de manifiesto varios puntos de interés:

- Los iones con carga alta tienen valores más negativos de ΔH°_{hid} y ΔS°_{hid} que los iones con carga unidad. Un término de entalpía más negativo se razona por simple atracción electrostática y los valores más negativos de ΔS°_{hid} pueden considerarse en términos de que los iones de carga elevada imponen más orden en las moléculas de H_2O en el ambiente del ion.
- Para iones de carga dada, ΔH°_{hid} y ΔS°_{hid} muestran alguna dependencia del tamaño del ion (es decir, r_{ion}); los iones más pequeños poseen valores más negativos de ΔH°_{hid} y de ΔS°_{hid}.
- La variación de ΔH°_{hid} compensa la de $T\Delta S^\circ_{hid}$ y como resultado, los valores más negativos de ΔG°_{hid} se originan para iones pequeños (comparando los de carga constante) y para iones con carga elevada (comparando los de tamaño similar).
- Para iones monoatómicos de aproximadamente el mismo tamaño (por ejemplo, K^+ y F^-), los aniones están más fuertemente hidratados que los cationes (ΔG°_{hid} más negativa).

Solubilidad: algunas observaciones finales

Vamos a volver ahora a la Ecuación 6.47 y a relacionar la solubilidad observada de una sal con la magnitud de la diferencia entre $\Delta G^\circ_{reticular}$ y ΔG°_{hid} (Ecuación 6.49) y, en particular, con el tamaño de los iones implicados.

En primer lugar, reiteramos que ΔG°_{sol} tiene por lo general un valor *relativamente* pequeño, siendo la diferencia entre dos valores mucho más grandes ($\Delta G^\circ_{reticular}$ y ΔG°_{hid}). Además, como ilustra la Tabla 6.5, ΔG°_{sol} puede ser positiva o negativa, mientras que $\Delta G^\circ_{reticular}$ y ΔG°_{hid} son siempre valores negativos (siempre que se definan como en la Ecuación 6.47).

Como vimos en la Tabla 6.6, de los dos términos ΔH°_{hid} y $T\Delta S^\circ_{hid}$ el factor dominante que determina la magnitud de ΔG°_{hid} es ΔH°_{hid}. De forma similar, para $\Delta G^\circ_{reticular}$ el factor dominante es ΔH°_{red}. Así, al considerar la relación entre la solubilidad de una sal y el tamaño de los iones que la componen, dirigimos nuestra atención a las relaciones entre r_{ion}, ΔH°_{hid} y $\Delta H^\circ_{reticular}$ dadas en las Ecuaciones 6.55 y 6.56. Los *valores* reales de ΔH°_{hid} y $\Delta H^\circ_{reticular}$ (definidos para los procesos dados en la Ecuación 6.47) son siempre negativos.

$$\Delta H^\circ_{reticular} \propto \frac{1}{r_+ + r_-} \qquad (6.55)$$

$$\Delta H^\circ_{hid} \propto \frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \qquad (6.56)$$

r_+ = radio del catión; r_- = radio del anión.

Ahora vamos a considerar la aplicación de estas dos expresiones a una serie de sales con tipos de red similares. Para una serie de sales MX donde X^- es constante y M^+ varía, si $r_- \gg r_+$ la Ecuación 6.55 muestra que habrá poca variación en $\Delta H^\circ_{reticular}$. Sin embargo, en la disolución, si $r_- \gg r_+$, ΔH°_{hid} (catión) será mucho más negativa que ΔH°_{hid} (anión) para todos los valores de r_+. Así, ΔH°_{hid} será aproximadamente proporcional a $\frac{1}{r_+}$. De este modo, en una serie de sales relacionadas con r_+ creciente pero con $r_- \gg r_+$, $\Delta H^\circ_{reticular}$ permanecerá casi constante mientras que ΔH°_{hid} se hace *menos* negativa. Por consiguiente, ΔH°_{sol} (y por tanto ΔG°_{sol}) se hace menos negativa (Ecuación 6.57) y la solubilidad disminuye.

$$\Delta H^\circ_{sol} = \Delta H^\circ_{hid} - \Delta H^\circ_{reticular} \qquad (6.57)$$

Una serie así se puede ilustrar con los hexacloroplatinatos de los metales alcalinos; la sal de sodio hidratada tiene una solubilidad muy elevada mientras que la solubilidad de $K_2[PtCl_6]$, $Rb_2[PtCl_6]$, y $Cs_2[PtCl_6]$ es 2.30×10^{-3}, 2.44×10^{-4} y

1.04×10^{-4} mol por 100 g de agua (a 293 K). Se observa una tendencia similar en los hexafluorofosfatos de los metales alcalinos (MPF_6).

Aunque los argumentos anteriores y otros similares son cualitativos, proporcionan un modo útil de evaluar el patrón de solubilidad para series de sales *iónicas*; ponemos énfasis en «iónicas» porque las Ecuaciones 6.55 y 6.56 suponen un modelo electrostático. Las discusiones que hicimos en la [illegible] y al principio de esta sección, indicaban cómo afecta a la tendencia en la solubilidad un carácter covalente parcial.

6.10 Efecto del ion común

Hasta ahora hemos estudiado disoluciones acuosas que contienen una única sal iónica disuelta, MX. A continuación se considera el efecto de añadir una segunda sal que tiene uno de sus iones en común con la primera sal.

Si se añade una sal MX a una disolución acuosa que contiene el soluto MY (el ion M^{n+} es común a ambas sales), la presencia de los iones M^{n+} disueltos suprime la disolución de MX en comparación con el agua pura; éste es el *efecto del ion común*.

El origen del efecto del ion común se ve aplicando el principio de Le Chatelier. En la Ecuación 6.58, la presencia de Cl^- en disolución (procedente de una sal soluble como KCl) va a suprimir la disolución de AgCl, es decir, los iones Cl^- adicionales desplazarán el equilibrio hacia la izquierda.

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad (6.58)$$

El efecto es análogo a mezclar un ácido débil con la sal de ese ácido (por ejemplo, ácido acético y acetato de sodio) para formar una disolución tampón.

Ejemplo resuelto 6.5 El efecto del ion común

El valor de K_{ps} para AgCl es 1.77×10^{-10} (a 298 K). Comparar la solubilidad de AgCl en agua y en ácido clorhídrico 0.0100 mol dm^{-3}.

En primer lugar, se determina la solubilidad de AgCl en agua.

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1.77 \times 10^{-10}$$

Como las concentraciones de $[Ag^+]$ y $[Cl^-]$ en disolución acuosa son iguales podemos escribir:

$$[Ag^+]^2 = 1.77 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = 1.33 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

La solubilidad de AgCl es por tanto 1.33×10^{-5} mol dm^{-3}.

Ahora consideremos la solubilidad de AgCl en una disolución acuosa de HCl 0.0100 mol dm^{-3}.

HCl está prácticamente disociado en su totalidad y así, $[Cl^-] = 0.0100$ mol dm^{-3}.

	$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq)$	$+ Cl^-(aq)$
Concentraciones iniciales de los iones acuosos/mol dm^{-3}:	0	0.0100
Concentraciones de equilibrio/ mol dm^{-3}:	x	$(0.0100 + x)$

$$K_{ps} = 1.77 \times 10^{-10} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$1.77 \times 10^{-10} = x(0.0100 + x)$$

Ya que x es obviamente mucho menor que 0.01, podemos hacer la aproximación de que $0.0100 + x \approx 0.0100$.

$$1.77 \times 10^{-10} \approx 0.0100x$$

$$x \approx 1.77 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

La solubilidad de AgCl es por lo tanto 1.77×10^{-8} mol dm^{-3}.

Conclusión: la solubilidad de AgCl es ≈ 1000 veces menor en una disolución acuosa de HCl 0.0100 mol dm^{-3} que en agua.

Ejercicios de autoevaluación

Datos de K_{ps}: AgCl, 1.77×10^{-10}; $BaSO_4$, 1.07×10^{-10} (298 K).

1. ¿Cuántas veces es más soluble el AgCl en agua que en HCl acuoso 5.00×10^{-3} mol dm^{-3} a 298 K?
[*Respuesta* ≈ 375 veces]

2. ¿Cuál es la solubilidad de AgCl en KCl acuoso 0.0200 mol dm^{-3}?
[*Respuesta* 8.85×10^{-9} mol dm^{-3}]

3. ¿Cuál es la solubilidad de $BaSO_4$ (a 298 K) en (a) agua y (b) Na_2SO_4 acuoso 0.0150 mol dm^{-3}?
[*Respuesta* (a) 1.03×10^{-5} mol dm^{-3}; (b) 7.13×10^{-9} mol dm^{-3}]

El Ejemplo resuelto 6.5 ilustra el uso del efecto del ion común en el análisis gravimétrico; siempre precipita AgCl de una disolución que contiene un ligero exceso de un ion común, Cl^- o Ag^+, en la determinación de plata o cloruro, respectivamente.

El *análisis gravimétrico* es una técnica cuantitativa en la cual el material en estudio se aísla como un precipitado.

6.11 Complejos de coordinación: una introducción

Definiciones y terminología

En esta sección se introducen algunos principios generales acerca de la coordinación de *ligandos* a iones en disolución acuosa. Estas definiciones y principios se utilizarán de nuevo cuando se trate la formación de complejos con detalle, más adelante. La

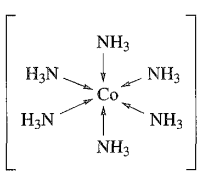
palabra *ligando* deriva del verbo en latín «*ligare*» que significa «unir».

En un *complejo de coordinación*, un átomo o ion central está coordinado por una o más moléculas o iones (*ligandos*) que actúan como bases de Lewis, formando *enlaces coordinados* con el átomo o ion central; este último actúa como ácido de Lewis. Los átomos de los ligandos unidos directamente al átomo o ion central son *átomos dadores*.

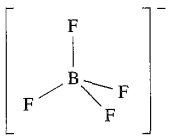
Ejemplos de complejos de coordinación incluyen los que implican iones metálicos del bloque *d* (por ejemplo, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, **6.12**) y especies con un elemento central del bloque *p* (por ejemplo, $[BF_4]^-$, **6.13** y $H_3B \cdot THF$, **6.14**) (THF = tetrahidrofurano) aunque **6.14** es inestable respecto a la hidrólisis en disolución acuosa. Las Ecuaciones 6.59 y 6.61 muestran la formación de estos complejos de coordinación.

En un complejo:

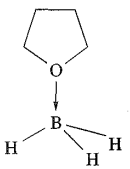
- se utiliza una *línea* para denotar la interacción entre un ligando *aniónico* y el aceptor;
- se utiliza una *flecha* para mostrar la cesión de un par de electrones de un ligando *neutro* a un aceptor.



(6.12)



(6.13)



(6.14)

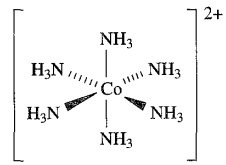
$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O \qquad (6.59)$$

$$BF_3 + F^- \rightleftharpoons [BF_4]^- \qquad (6.60)$$

$$BH_3 + THF \rightleftharpoons H_3B \cdot THF \qquad (6.61)$$

Cuando una base de Lewis cede un par de electrones a un ácido de Lewis, se forma un *enlace coordinado* y la especie resultante es un *aducto*. El punto central en, por ejemplo, $H_3B \cdot THF$ indica la formación de un aducto.

En $[BF_4]^-$, el enlace B–F formado en la Reacción 6.60 *es idéntico* a los otros tres enlaces B–F; todos son enlaces covalentes 2c-2e. En las estructuras **6.12**-**6.14**, el enlace coordinado entre el átomo o ion central y un *ligando neutro* se denota con una *flecha* pero si el ligando es *aniónico* el enlace coordinado se indica con una línea. Este convenio a veces se ignora, por ejemplo cuando se ilustra la estequiometría del complejo de coordinación; compárese **6.12** con **6.15** que muestra el entorno octaédrico del centro de Co(II).



(6.15)

Investigación de la formación de los complejos de coordinación

La comprobación de las modificaciones de las propiedades químicas es solo uno más de los varios métodos que existen para estudiar la formación acuosa, y no muy fiable. *Todas* las reacciones son equilibrios y las pruebas químicas son a menudo solo investigaciones de los valores *relativos* de las constantes de equilibrio. Por ejemplo, en una disolución acuosa de una sal de Ag^+ saturada con NH_3, casi todos los Ag^+ están presentes en forma del complejo $[Ag(NH_3)_2]^+$ (Ecuación 6.62).

$$Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+(aq) \qquad (6.62)$$

Al añadir una disolución que contenga cloruro, *no* se observa un precipitado de AgCl; sin embargo, la adición de una disolución que contenga yoduro da como resultado la precipitación de yoduro de plata. Estas observaciones pueden razonarse de la siguiente manera: AgI ($K_{ps} = 8.51 \times 10^{-17}$) es mucho menos soluble en disolución acuosa que AgCl ($K_{ps} = 1.77 \times 10^{-10}$). El hecho de que no precipite AgCl significa que la constante de equilibrio para la Reacción 6.62 es suficientemente grande para que el AgCl formado sea soluble en la disolución (es decir, hay muy poco Ag^+ sin complejar disponible para combinarse con Cl^-). Por otra parte, la solubilidad de AgI es tan baja que incluso la formación de una pequeña cantidad produce un precipitado.

Los métodos físicos (por ejemplo, espectroscopía electrónica y vibracional, medidas de solubilidad o conductividad) proporcionan información más fiable y, en algunos casos, permiten la determinación de constantes de equilibrio para la formación de complejos.

Los complejos neutros normalmente son poco solubles en agua pero a menudo son fácilmente solubles en disolventes orgánicos. Por ejemplo, el complejo rojo $[Fe(acac)_3]$ (Figura 6.10) (Hacac es la abreviatura para acetilacetona, cuyo nombre sistemático es 2,4-pentanodiona) puede ser extraído de una disolución acuosa a benceno o cloroformo y la formación de $[Fe(acac)_3]$ se utiliza como método para extraer Fe(III) de una disolución acuosa. La 2,4-pentanodiona es una *β-dicetona* y la desprotonación da $[acac]^-$, un *β-dicetonato* (Ecuación 6.63).

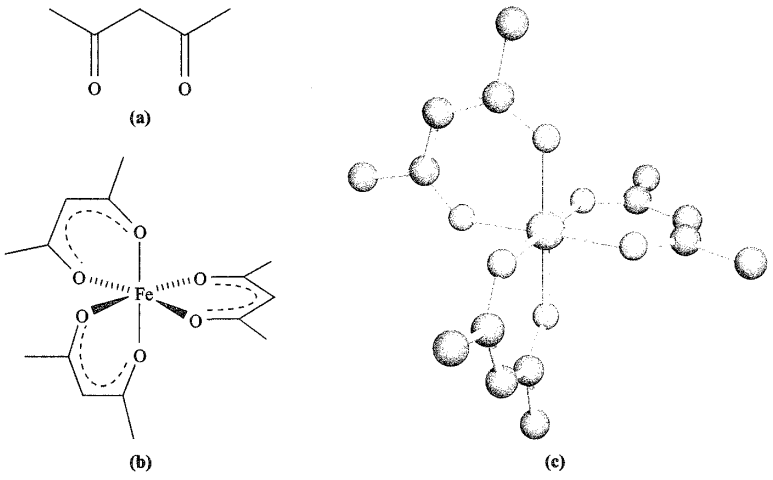
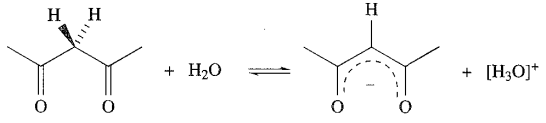


Fig. 6.10 (a) Estructura de Hacac (*véase*); (b) el Fe(III) forma un complejo octaédrico con $[acac]^-$; (c) estructura del complejo de coordinación $[Fe(acac)_3]$, determinada por difracción de rayos X [J. Iball *et al.* (1967) *Acta Crystallogr.*, vol. 23, p. 239]; código de colores: Fe, verde; C, gris; O, rojo.

La formación de $[Fe(acac)_3]$ en disolución acuosa supone los Equilibrios 6.63 y 6.64.



$$K_a = 1 \times 10^{-9} \qquad (6.63)$$

$$Fe^{3+}(aq) + 3[acac]^-(aq) \rightleftharpoons [Fe(acac)_3](aq)$$

$$K = 1 \times 10^{26} \qquad (6.64)$$

La cantidad de complejo formado depende del pH de la disolución. Si el pH es demasiado bajo, los iones H^+ compiten con los iones Fe^{3+} por el ligando (es decir, la reacción en sentido contrario 6.63 compite con la Reacción 6.64). Si el pH es demasiado alto, el Fe(III) precipita como $Fe(OH)_3$ para el cual $K_{ps} = 2.64 \times 10^{-39}$. Por tanto, hay un pH óptimo para la extracción de Fe(III) de un medio acuoso utilizando Hacac y un disolvente orgánico determinado (por ejemplo, $CHCl_3$). Aunque hemos definido los ligandos como bases de *Lewis*, la mayoría son también bases de Brønsted y un control preciso del pH es de una gran importancia en los estudios de formación de complejos. La extracción con disolventes es importante en la separación analítica e industrial de muchos metales (*véase*).

La *extracción con disolventes* supone la extracción de una sustancia utilizando un disolvente adecuado; en un sistema de disolventes en dos fases, el soluto se extrae de un disolvente al otro; el disolvente de extracción se elige de manera que las impurezas queden en el disolvente original.

6.12 Constantes de estabilidad de los complejos de coordinación

Como vimos anteriormente, los iones metálicos en disolución acuosa están hidratados; las especies hidratadas pueden denotarse como $M^{z+}(aq)$ y esto con frecuencia representa el hexaacuoión $[M(H_2O)_6]^{z+}$. Consideremos ahora la adición de un ligando neutro L a la disolución y la formación de una serie de complejos $[M(H_2O)_5L]^{z+}$, $[M(H_2O)_4L_2]^{z+} \cdots [ML_6]^{z+}$. Los Equilibrios 6.65-6.70 muestran el desplazamiento por etapas del H_2O de coordinación por L.

$$[M(H_2O)_6]^{z+}(aq) + L(aq) \rightleftharpoons [M(H_2O)_5L]^{z+}(aq) + H_2O(l) \qquad (6.65)$$

$$[M(H_2O)_5L]^{z+}(aq) + L(aq) \rightleftharpoons [M(H_2O)_4L_2]^{z+}(aq) + H_2O(l) \qquad (6.66)$$

$$[M(H_2O)_4L_2]^{z+}(aq) + L(aq) \rightleftharpoons [M(H_2O)_3L_3]^{z+}(aq) + H_2O(l) \qquad (6.67)$$

$$[M(H_2O)_3L_3]^{z+}(aq) + L(aq) \rightleftharpoons [M(H_2O)_2L_4]^{z+}(aq) + H_2O(l) \qquad (6.68)$$

$$[M(H_2O)_2L_4]^{z+}(aq) + L(aq) \rightleftharpoons [M(H_2O)L_5]^{z+}(aq) + H_2O(l) \qquad (6.69)$$

$$[M(H_2O)L_5]^{z+}(aq) + L(aq) \rightleftharpoons [ML_6]^{z+}(aq) + H_2O(l) \qquad (6.70)$$

La constante de equilibrio, K_1, para la Reacción 6.65 viene dada por la Ecuación 6.71; $[H_2O]$ (en sentido estricto, la *actividad* de

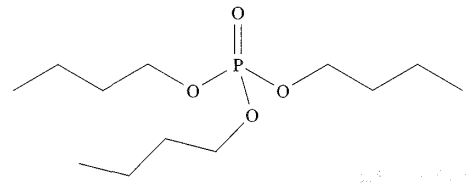
APLICACIONES

Cuadro 6.3 Uso de la extracción con disolventes en el reprocesado nuclear

En la Sección 2.5 se estudió la producción de energía por fisión nuclear y el reprocesado de combustible nuclear. Se describió cómo se descomponen los productos radiactivos de vida corta en el estanque de almacenamiento y cómo el uranio se convierte en $[UO_2][NO_3]_2$ y, finalmente, en UF_6. Uno de los factores que complica el proceso es que el combustible que va a ser reprocesado contiene plutonio y productos de fisión además de uranio. Se necesitan dos procesos diferentes de extracción con disolventes para llevar a cabo la separación.

Etapa 1: separación de los productos de fisión y los nitratos de plutonio y uranio

La mezcla a separar contiene nitratos de $[UO_2]^{2+}$ y Pu(IV) además de iones metálicos como $^{90}_{38}Sr^{2+}$. Se añade queroseno a la disolución acuosa de las sales metálicas, dando un sistema de *dos fases* (es decir, estos disolventes son inmiscibles). Se añade fosfato de tributilo (TBP, un éster fosfato) para formar complejos con los iones que contienen uranio y los de plutonio, que pasan a la capa del queroseno. Los productos de fisión permanecen en la disolución acuosa y la separación de las fases de disolvente logra así la separación de los productos de fisión y de las especies de Pu y U. Las extracciones repetidas de la fase acuosa por el mismo procedimiento aumenta la eficacia de la separación.



Etapa 2: separación de los nitratos de plutonio y uranio

La fracción de queroseno se somete a continuación a una segunda extracción con disolventes. La adición de sulfamato de hierro(II), $Fe(NH_2SO_3)_2$, seguida de agitación de la fracción de queroseno con agua, da como resultado la formación de nitrato de plutonio(III) que pasa a la fase acuosa. $[UO_2][NO_3]_2$ resiste la reducción, se compleja con TBP y permanece en la fase orgánica. La separación de las dos fracciones de disolvente separa de esta manera las sales de uranio y plutonio; repitiendo las extracciones se consigue una separación muy eficaz. La extracción de $[UO_2][NO_3]_2$ del queroseno a la fase acuosa de nuevo, puede lograrse añadiendo ácido nítrico; en estas condiciones, el complejo uranio-TBP se disocia y $[UO_2][NO_3]_2$ vuelve a la fase acuosa.

H_2O) es la unidad (*véase*) y no aparece en la expresión de K.

$$K_1 = \frac{[M(H_2O)_5L^{z+}]}{[M(H_2O)_6^{z+}][L]} \qquad (6.71)$$

En la formación de un complejo $[ML_6]^{z+}$ a partir de $[M(H_2O)_6]^{z+}$, cada desplazamiento de una molécula de agua de coordinación por el ligando L tiene una *constante de estabilidad por etapas* característica, K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 o K_6.

Otra posibilidad es considerar la formación global de $[ML_6]^{z+}$ (Ecuación 6.72); para distinguir las constantes de estabilidad por etapas y global, se utiliza normalmente el símbolo β para esta última. La Ecuación 6.73 da la expresión de β_6 para $[ML_6]^{z+}$. Debemos referirnos a β_6 y no solo β porque también pueden definirse constantes de estabilidad global para los productos de cada una de las reacciones 6.65-6.70 (*véase* al final del capítulo).

$$[M(H_2O)_6]^{z+}(aq) + 6L(aq) \rightleftharpoons [ML_6]^{z+}(aq) + 6H_2O(l) \qquad (6.72)$$

$$\beta_6 = \frac{[ML_6^{z+}]}{[M(H_2O)_6^{z+}][L]^6} \qquad (6.73)$$

Los valores de K y β están relacionados. Para el Equilibrio 6.72, β_6 puede expresarse en función de las seis constantes de estabilidad por etapas, según las Ecuaciones 6.74.

$$\left.\begin{aligned} &\beta_6 = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \times K_5 \times K_6 \\ &\text{o} \\ &\log \beta_6 = \log K_1 + \log K_2 + \log K_3 \\ &\qquad + \log K_4 + \log K_5 + \log K_6 \end{aligned}\right\} \qquad (6.74)$$

Ejercicio de autoevaluación

Escribir las expresiones para cada una de las K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 y K_6 para los Equilibrios 6.65-6.70 y demostrar después que $\beta_6 = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \times K_5 \times K_6$.

Para la formación de un complejo $[ML_n]^{z+}$ a partir de $[M(H_2O)_m]^{z+}$ y el ligando L, la constante de estabilidad global β_n viene dada por la expresión:

$$\beta_n = \frac{[ML_n^{z+}]}{[M(H_2O)_m^{z+}][L]^n}$$

Ejemplo resuelto 6.6 Formación de $[Ni(H_2O)_{6-x}(NH_3)_x]^{2+}$

Los resultados de un estudio de pH utilizando un electrodo de vidrio (en disolución acuosa de NH_4NO_3 2 M) dan los valores de las constantes de estabilidad por etapas (a 303 K) de $[Ni(H_2O)_{6-x}(NH_3)_x]^{2+}$ $(x = 1 - 6)$ como: $\log K_1 = 2.79$; $\log K_2 = 2.26$; $\log K_3 = 1.69$; $\log K_4 = 1.25$; $\log K_5 = 0.74$; $\log K_6 = 0.03$. Calcular (a) β_6 para $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ y (b) $\Delta G_1^\circ(303\ K)$. (c) Si el valor de $\Delta H_1^\circ(303\ K) = -16.8$ kJ mol^{-1}, calcular $\Delta S_1^\circ(303\ K)$. ($R = 8.314$ J K^{-1} mol^{-1}).

(a) $$\beta_6 = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \times K_5 \times K_6$$

$$\log \beta_6 = \log K_1 + \log K_2 + \log K_3 + \log K_4 + \log K_5 + \log K_6$$

$$\log \beta_6 = 2.79 + 2.26 + 1.69 + 1.25 + 0.74 + 0.03 = 8.76$$

$$\beta_6 = 5.75 \times 10^8$$

(b) $\Delta G_1^\circ(303\ K)$ se refiere a la formación por etapas de $[Ni(H_2O)_5(NH_3)]^{2+}$.

$$\Delta G_1^\circ\ (303\ K) = -RT \ln K_1 = -(8.314 \times 10^{-3} \times 303) \ln 10^{2.79} = -16.2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

(c) $$\Delta G^\circ = \Delta H_1^\circ - T\Delta S_1^\circ$$

$$\Delta S_1^\circ = \frac{\Delta H_1^\circ - \Delta G_1^\circ}{T}$$

$$\Delta S_1^\circ\ (303\ K) = \frac{-16.8 - (-16.2)}{303} = -1.98 \times 10^{-3}\ \text{kJ K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} = -1.98\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$$

Ejercicios de autoevaluación

Estas cuestiones se refieren a $[Ni(H_2O)_{6-x}(NH_3)_x]^{2+}$ $(x = 1 - 6)$, con los datos dados a 303 K.

1. Determinar $\Delta G_2^\circ(303\ K)$ si $\log K_2 = 2.26$.
   [*Respuesta* -13.1 kJ mol^{-1}]
2. Si $\Delta S_1^\circ(303\ K) = -1.98$ J K^{-1} mol^{-1}, confirmar que $\Delta H_1^\circ(303\ K) = -16.8$ kJ mol^{-1}, dado que $\log K_1 = 2.79$.
3. Dados los valores de $\log K_1 = 2.79$, $\log K_2 = 2.26$ y $\log K_3 = 1.69$, utilizar el valor adecuado para determinar $\Delta G^\circ(303\ K)$ para el equilibrio:

$$[Ni(H_2O)_4(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(H_2O)_3(NH_3)_3]^{2+} + H_2O$$

[*Respuesta* -9.80 kJ mol^{-1}]

Determinación de constantes de estabilidad

Para una determinada disolución acuosa que contiene concentraciones conocidas de un ion metálico M^{z+} y un ligando L, puede que se haya encontrado que solo *un* complejo de coordinación de fórmula conocida está presente en disolución. Si éste es el caso, entonces la constante de estabilidad para este complejo puede obtenerse directamente determinando la concentración de M^{z+} sin complejar, de L o M^{z+} complejado en dicha disolución. Estas determinaciones pueden realizarse por medidas polarográficas o potenciométricas (si existe un electrodo reversible adecuado), por medidas de pH (si el ligando es la base conjugada de un ácido débil) o por métodos de intercambio iónico, espectrofotométricos (es decir, observación de espectros electrónicos y uso de la Ley de Lambert-Beer), espectroscopía de RMN o distribución.

Tendencias en las constantes de estabilidad por etapas

La Figura 6.11 muestra que para la formación de los iones complejos $[Al(H_2O)_{6-x}F_x]^{(3-x)+}$ $(x = 1 - 6)$, las constantes de estabilidad por etapas se hacen más pequeñas al introducirse más ligandos F^-; una tendencia similar se observa también en la formación de $[Ni(H_2O)_{6-x}(NH_3)_x]^{2+}$ $(x = 1 - 6)$ del Ejemplo resuelto 6.6. Esta disminución de los valores de K es típica de *muchos sistemas; sin embargo, la tendencia no siempre es tan* homogénea como en la Figura 6.11. (Las constantes de estabilidad se estudian más a fondo en la).

Consideraciones termodinámicas en la formación de complejos: introducción

Un estudio detallado de la termodinámica de la formación de complejos en disolución acuosa queda fuera del alcance de este libro, pero vamos a considerar brevemente los cambios de entropía que acompañan la formación de compuestos de coordinación en disolución y el denominado *efecto quelato*. En el trataremos más sobre la termodinámica de la formación de complejos.

Vimos en la Sección 6.9 que los iones con carga elevada tienen valores de ΔS_{hid}° más negativos que los iones con carga unidad y esto puede considerarse en términos de que los iones de carga elevada imponen más orden en las moléculas de H_2O

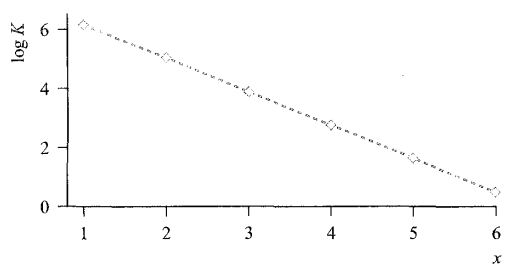
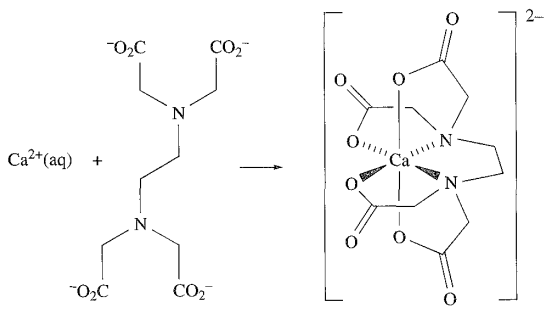


Fig. 6.11 Constantes de estabilidad por etapas para la formación de $[Al(H_2O)_{6-x}F_x]^{(3-x)+}$ $(x = 1 - 6)$.

en el entorno del ion. Cuando la formación de complejos tiene lugar entre cationes y aniones de carga elevada, con una cancelación resultante de cargas parcial o total, el cambio de entalpía para estos procesos es considerablemente *negativo*. Sin embargo, el cambio correspondiente de entropía es considerablemente *positivo* porque se impone menos orden en las moléculas de H_2O alrededor del ion complejo, que alrededor de los cationes metálicos y los ligandos aniónicos sin complejar. Los valores correspondientes de ΔG° son, por lo tanto, sustancialmente negativos indicando que se forman complejos muy estables. Por ejemplo, $\Delta S^\circ(298\ K)$ para la Reacción 6.75 es $+117\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ y $\Delta G^\circ(298\ K)$ es $-60.5\ kJ\ mol^{-1}$; el ligando de la Ecuación 6.75 es $[EDTA]^{4-}$.†

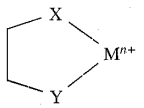


(6.75)

Hay otra fuente importante de aumento de entropía: cuando se trata de ligandos sin carga *comparables* (por ejemplo NH_3 y $H_2NCH_2CH_2NH_2$), los ligandos *polidentados* forman complejos más estables que los *monodentados*.

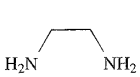
El número de átomos dadores a través de los cuales se coordina un ligando a un ion metálico se define como *denticidad* del ligando; un ligando monodentado posee un átomo dador (por ejemplo NH_3), un ligando didentado‡ dos (por ejemplo $[acac]^-$), etc. En general, un ligando con más de un átomo dador se denomina polidentado.

La coordinación de un ligando polidentado a un ion conduce a la formación de *anillo quelato* y pueden verse cinco de tales anillos en $[Ca(EDTA)]^{2-}$ en la Ecuación 6.75. La palabra *quelato* procede del nombre griego para pinza de cangrejo. La Tabla 6.7 da algunos ligandos comunes; en, $[ox]^{2-}$ y bpy forman anillos quelato de 5 miembros en la coordinación a un ion metálico, mientras que la coordinación de $[acac]^-$ da un anillo de 6 miembros (Figura 6.10). Ambos anillos quelato, los de 5 miembros y los de 6, son comunes en los complejos metálicos. Cada anillo se caracteriza por un *ángulo de mordedura*, es decir, el ángulo X–M–Y donde X e Y son los dos átomos dadores del ligando quelante (Estructura 6.16). La tensión del anillo hace que la formación de anillos de 3 y 4 miembros esté relativamente desfavorecida.

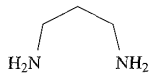


(6.16)

El anillo de 6 miembros formado cuando $[acac]^-$ forma un quelato con un ion metálico (Figura 6.10) es plano y está estabilizado por enlace π deslocalizado. Ligandos como bpy y $[ox]^{2-}$ también producen anillos quelato planos en su interacción con un centro metálico. Una diamina saturada como en (**6.17**) es más flexible y adopta un anillo plegado como se muestra en la Figura 6.12 para un complejo general $[M(en)_3]^{n+}$. Al añadir un átomo de carbono más al esqueleto del ligando en, se obtiene 1,3-propanodiamina (pn, **6.18**).



(6.17)



(6.18)

Para ligandos de este tipo, flexibles, saturados, dadores *N*, los datos experimentales ponen de manifiesto que los iones metálicos pequeños favorecen los ligandos que forman anillos quelato de 6 miembros mientras que iones metálicos más grandes favorecen ligandos que dan anillos quelato de 5 miembros. La conclusión general de que «los anillos quelato de 5 miembros son más estables que los de 6», se cita a menudo en los libros de texto. Sin embargo, esta afirmación tiene que ser matizada teniendo en cuenta el tamaño del ion metálico. El aumento en la estabilidad del complejo observada cuando un ion metálico pequeño reside en un anillo quelato de 6 miembros en lugar de en uno de 5 miembros (siendo un ligando saturado como una diamina), se ha explicado utilizando un modelo en el cual el ion metálico sustituye a un átomo de C con hibridación sp^3 en el ciclohexano. Para que esta sustitución esté optimizada, el ángulo de mordedura (**6.16**) debería ser próximo a 109.5° (es decir, el ángulo para un átomo de C tetraédrico), y la longitud de enlace M–N debería ser 160 pm. Cuando las diaminas se coordinan a iones metálicos más grandes (por ejemplo, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}), los complejos más estables suelen ser aquellos que suponen ligandos que forman anillos quelato de 5 miembros. Los parámetros ideales son un ángulo de mordedura de 69° y una longitud de enlace M–N de 250 pm.*

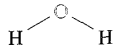
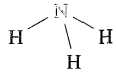
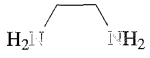
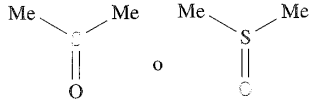
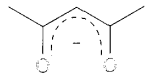
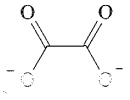
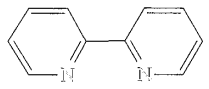
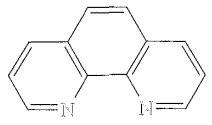
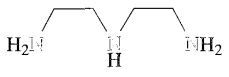
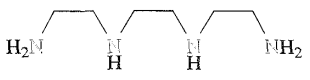
Vamos a comparar ahora la estabilidad de los complejos formados entre un ion metálico dado y ligandos monodentados y didentados relacionados y trataremos del denominado *efecto quelato*. Para que las comparaciones sean coherentes, es importante elegir los ligandos apropiados. Una molécula de NH_3 es un

† En *estado sólido*, el complejo formado entre Ca^{2+} y $[EDTA]^{4-}$ depende del catión y tiene coordinación 7 u 8; las posiciones de coordinación adicionales están ocupadas por H_2O y lo mismo para $[Mg(EDTA)(H_2O)]^{2-}$.

‡ El uso de «didentado» es recomendado ahora por la IUPAC en lugar de «bidentado», recomendado anteriormente.

* Para una discusión más detallada, *véase*: R. D. Hancock (1992) *Journal of Chemical Education*, vol. 69, p. 615–«Tamaño de anillo quelato y selección del ion metálico».

Tabla 6.7 Nombre y estructura de una selección de ligandos.

Nombre del ligando	**Abreviatura (si la hubiera)**	**Denticidad**	**Estrutura con átomos dador marcados en rojo**
Agua		Monodentado	
Amoniaco		Monodentado	
Tetrahidrofurano	THF	Monodentado	
Piridina	py	Monodentado	
1,2-Etanodiamina‡	en	Didentado	
Dimetilsulfóxido	DMSO	Monodentado	
Ion acetilacetonato	$[acac]^-$	Didentado	
Ion oxalato o etanodioato	$[ox]^{2-}$	Didentado	
2,2′-Bipiridina	bpy o bipy	Didentado	
1,10-Fenantrolina	phen	Didentado	
1,4,7-Triazaheptano‡	dien	Tridentado	
1,4,7,10-Tetraazadecano‡	trien	Tetradentado	
Ion *N*, *N*, *N′*, *N′*-etilendiaminotetraacetato*	$[EDTA]^{4-}$	Hexadentado	*Véase* la Ecuación 6.75

‡Los nombres más antiguos (todavía en uso) para 1,2-etanodiamina, 1,4,7-triazaheptano y 1,4,7,10-tetraazadecano son etilendiamina, dietilentriamina y trietilentetramina.
*Aunque no es el sistemático según las reglas de la IUPAC, ése es el nombre comúnmente aceptado para este anión.

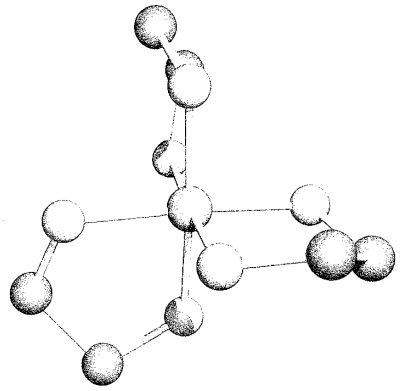


Fig. 6.12 Este modelo de estructura de un complejo $[Me(en)_3]^{n+}$ ilustra que el ligando en se coordina para dar un anillo quelato plegado. Código de colores: M, verde; N, azul; C, gris.

modelo aproximado (pero no perfecto) para la mitad del ligando (en). Las Ecuaciones 6.76-6.78 muestran los equilibrios para el desplazamiento de pares de ligandos NH_3 en $[Ni(H_2O)_{6-2n}(NH_3)_{2n}]^{2+}$ (n = 1, 2 o 3) por ligandos en. Los valores de log K y ΔG° se refieren a los equilibrios a 298 K.

$$[Ni(H_2O)_4(NH_3)_2]^{2+}(aq) + en(aq) \rightleftharpoons [Ni(H_2O)_4(en)]^{2+}(aq) + 2NH_3(aq)$$

$$\log K = 2.41 \quad \Delta G^\circ = -13.7 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad (6.76)$$

$$[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 2en(aq) \rightleftharpoons [Ni(H_2O)_2(en)_2]^{2+}(aq) + 4NH_3(aq)$$

$$\log K = 5.72 \quad \Delta G^\circ = -32.6 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad (6.77)$$

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+}(aq) + 3en(aq) \rightleftharpoons [Ni(en)_3]^{2+}(aq) + 6NH_3(aq)$$

$$\log K = 9.27 \quad \Delta G^\circ = -52.9 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad (6.78)$$

Para cada desplazamiento de ligando, ΔG° es negativa y estos datos (o los valores de log K) ilustran que la formación de cada complejo quelato es termodinámicamente más favorable que la formación del correspondiente complejo amino. Este fenómeno se llama *efecto quelato* y es una observación general.

Para un ion metálico determinado, la estabilidad termodinámica de un complejo quelato que implique ligandos didentados o polidentados es mayor que la de un complejo que contenga el número correspondiente de ligandos monodentados comparables. Esto se llama *efecto quelato.*

El valor de ΔG° para una reacción como 6.78 da una medida del efecto quelato y por la ecuación

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

podemos ver que la magnitud y signo relativos de los términos contribuyentes ΔH° y $T\Delta S^\circ$ son críticos.[†] Para la Reacción 6.78 a 298 K, $\Delta H^\circ = -16.8$ kJ mol^{-1} y $\Delta S^\circ = +121$ J K^{-1} mol^{-1}; el término $T\Delta S^\circ$ es +36.1 kJ mol^{-1}. Así, *ambos*, el término negativo ΔH° y el positivo $T\Delta S^\circ$ contribuyen al valor negativo global de ΔG°. En este caso particular, el término $T\Delta S^\circ$ es mayor que el término ΔH°. Sin embargo, el refuerzo mutuo de estos dos términos *no* es una observación general, como ilustran los siguientes ejemplos. Para la Reacción 6.79, ΔG°(298 K) = 8.2 kJ mol^{-1}. Este término favorable de energía surge de las contribuciones de entropía y entalpía de $T\Delta S^\circ = -8.8$ kJ mol^{-1} y $\Delta H^\circ = -17.0$ kJ mol^{-1}, es decir, un término favorable de entalpía que compensa con creces el término desfavorable de entropía.

$$Na^+(aq) + L(aq) \rightleftharpoons [NaL^+](aq) \qquad (6.79)$$

donde

En la Reacción 6.80, el término de entalpía es desfavorable, pero está compensado por el término de entropía muy favorable: a 298 K, $\Delta H^\circ = +13.8$ kJ mol^{-1}, $\Delta S^\circ = +218$ J K^{-1} mol^{-1}, $T\Delta S^\circ = +65.0$ kJ mol^{-1} y $\Delta G^\circ = -51.2$ kJ mol^{-1}.

$$Mg^{2+}(aq) + [EDTA]^{4-} \rightleftharpoons [Mg(EDTA)]^{2-}(aq) \qquad (6.80)$$

Para examinar el origen de las contribuciones de entalpía y entropía, vamos a considerar de nuevo la Reacción 6.78. Se ha sugerido que la contribución de entalpía al efecto quelato tiene su origen en varios efectos:

- una reducción de la repulsión electrostática entre los átomos dadores δ^- (o los átomos dadores cargados negativamente en el caso de algunos ligandos) al pasar de dos ligandos monodentados a un ligando didentado;
- efectos de desolvatación que suponen la perturbación de interacciones por enlace de hidrógeno ligando--H_2O en la formación del complejo; tales interacciones por enlace de hidrógeno serán mayores, por ejemplo, para NH_3 que para en;
- un efecto inductivo de los puentes CH_2CH_2 en ligandos didentados o polidentados que incrementa la fuerza dadora del ligando con respecto a un ligando monodentado relacionado, por ejemplo, en frente a NH_3.

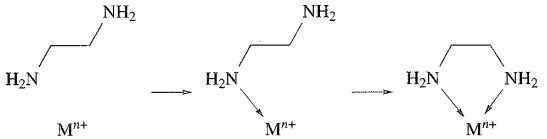
La contribución de la entropía al efecto quelato es más fácil de visualizar. En las Ecuaciones 6.81 y 6.82 se muestran dos reacciones comparables.

[†] Para discusiones más a fondo sobre los efectos quelato y macrocíclicos, *véase*: M. Gerloch and E. C. Constable (1994) *Transition Metal Chemistry: The Valence Shell in d-Block Chemistry*, VCH, Weinheim (Chapter 8); J. Burgess (1999) *Ions in Solution: Basic Principles of Chemical Interaction*, 2nd edn, Horwood Publishing, Westergate; L. F. Lindoy (1989) *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambrigde University Press, Cambridge (Chapter 6); A. E. Martell, R. D. Hancock and R. J. Motekaitis (1994) *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 133, p. 39.

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 6NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}(aq) + 6H_2O(l) \quad (6.81)$$

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+}(aq) + 3en(aq) \rightleftharpoons [Ni(en)_3]^{2+}(aq) + 6NH_3(aq) \quad (6.82)$$

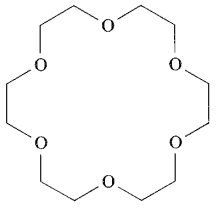
En la Reacción 6.81, en ambos lados de la ecuación están implicados ligandos monodentados y no hay cambio en el número de moléculas o iones complejos al pasar de reactantes a productos. Sin embargo, en la Reacción 6.82 que supone ligandos didentados que sustituyen a ligandos monodentados, el número de especies en disolución aumenta al pasar de reactantes a productos y hay un aumento correspondiente de entropía (ΔS es positiva). Otra forma de considerar el efecto de la entropía se ilustra en el Diagrama **6.19**. Al formarse un anillo quelato, la probabilidad de que el ion metálico se una al segundo átomo dador es elevada porque el ligando ya está anclado al centro metálico. Por el contrario, la probabilidad de que el ion metálico se asocie con un segundo ligando monodentado es mucho más baja.



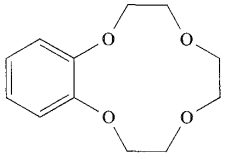
(6.19)

Los efectos de entropía asociados con la desolvatación de los ligandos antes de la formación del complejo, también juegan un papel importante.

Hasta ahora hemos considerado solo la coordinación de ligandos monodentados o polidentados acíclicos. Gran parte de la química de coordinación supone *ligandos macrocíclicos* (*véase*), que incluyen la familia de los éteres corona (por ejemplo, 18-corona-6, **6.20** y benzo-12-corona-4, **6.21**) y los envolventes *ligandos criptando* (*véase*).

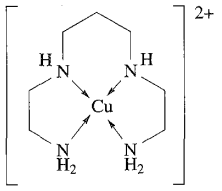


(6.20)

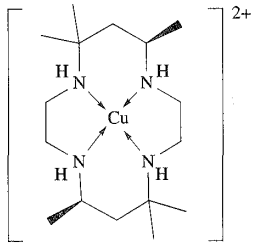


(6.21)

La estabilidad del complejo se ve incrementada cuando un ligando macrocíclico sustituye a un ligando acíclico (cadena abierta) comparable. Por ejemplo, los valores de log K_1 para los complejos **6.22** y **6.23** son 23.9 y 28.0 respectivamente lo que revela la estabilidad termodinámica mucho mayor del complejo macrocíclico.



(6.22)



(6.23)

No es sencillo generalizar sobre los orígenes del efecto macrocíclico. Al considerar complejos comparables de cadena abierta y de cadena cerrada tales como **6.22** y **6.23**, los factores de entropía suelen, en la mayor parte de los casos, favorecer la formación del complejo macrocíclico. Sin embargo, el término de entalpía no siempre favorece el complejo macrocíclico, aunque el valor de ΔG^o (es decir, el último árbitro) siempre favorece la formación del macrociclo. Trataremos más de la formación de compuestos macrocíclicos en el .

6.13 Factores que afectan a la estabilidad de los complejos que contienen solo ligandos monodentados

Aunque no hay una única generalización que relacione los valores de las constantes de estabilidad de complejos de *diferentes cationes* con el *mismo ligando*, existen varias correlaciones útiles y en esta sección vemos algunas de las más importantes.

Tamaño y carga iónica

La estabilidad de los complejos de iones metálicos que no pertenecen al bloque *d* con una carga determinada, disminuye normalmente al aumentar el tamaño del catión (el «tamaño» del ion en sentido cristalográfico). Así, para un complejo con un ligando dado, L, el orden de estabilidad es $Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$. Un comportamiento similar se encuentra en los iones lantánidos M^{3+}.

Para iones de tamaño similar, la estabilidad de un complejo con un ligando determinado aumenta de manera significativa al aumentar la carga iónica, por ejemplo $Li^+ < Mg^{2+} < Al^{3+}$.

Para un metal con dos (o más) estados de oxidación, el ion de carga más elevada es el más pequeño; los efectos de tamaño y carga se refuerzan entre sí llevando a una mayor estabilidad para los complejos con el estado de oxidación más alto del ion metálico.

Centros metálicos y ligandos duros y blandos

Cuando se consideran las propiedades aceptoras de los iones metálicos hacia los ligandos (es decir, interacciones ácido de Lewis-base de Lewis), pueden identificarse dos clases de iones metálicos aunque la distinción entre ellos no está claramente definida. Consideremos los Equilibrios 6.83 y 6.84.

$$Fe^{3+}(aq) + X^-(aq) \rightleftharpoons [FeX]^{2+}(aq) \qquad (6.83)$$

$$Hg^{2+}(aq) + X^-(aq) \rightleftharpoons [HgX]^{+}(aq) \qquad (6.84)$$

La Tabla 6.8 da las constantes de estabilidad para los complejos $[FeX]^{2+}$ y $[HgX]^+$ para diferentes iones haluro; mientras que la estabilidad de los complejos de Fe^{3+} *disminuye* en el orden $F^- > Cl^- > Br^-$, la de los complejos de Hg^{2+} *aumenta* en el orden $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. De forma más general, al ser examinadas las constantes de estabilidad por Ahrland, Chatt y Davis, y por Schwarzenbach, se observó la misma secuencia que para el Fe^{3+}, para los cationes más ligeros de los bloques *s* y *p*, otros cationes metálicos de los primeros del bloque *d* y cationes metálicos lantánidos y actínidos. Estos cationes se denominaron en conjunto *cationes de la clase* (*a*). La misma secuencia que para los complejos de Hg^{2+} se observó para los complejos de haluros de los últimos iones metálicos del bloque *d*, telurio, polonio y talio. Estos iones se denominaron en conjunto *cationes de la clase* (*b*). Se encuentran patrones similares para otros átomos dadores: los ligandos con dadores *O* y *N* forman complejos más estables con cationes de la clase (a), mientras que los dadores *S* y *P* forman complejos más estables con cationes de la clase (b).

Pearson realizó un importante desarrollo de estas generalizaciones clasificando los cationes (ácidos de Lewis) y los ligandos (bases de Lewis) como «duros» o «blandos». El *principio de ácidos y bases duros y blandos* (HSAB) se utiliza para razonar los patrones que se observan en la estabilidad de complejos. En disolución acuosa, los complejos formados entre *iones metálicos de la clase* (*a*), *o duros* y ligandos que contienen determinados *átomos dadores exhiben la tendencia de estabilidad siguiente:*

$$F > Cl > Br > I$$

$$O \gg S > Se > Te$$

$$N \gg P > As > Sb$$

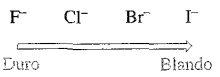
Por el contrario, la tendencia de estabilidad para complejos formados entre *iones metálicos de la clase (b), o blandos* y ligandos que contienen estos átomos dadores es:

$$F < Cl < Br < I$$

$$O \ll S > Se \approx Te$$

$$N \ll P > As > Sb$$

La Tabla 6.8 ilustra estas tendencias para los iones haluro con Fe^{3+} (un ion metálico duro) y Hg^{2+} (un ion metálico blando):



De manera análoga, los ligandos con átomos dadores *N* u *O* forman complejos más estables con cationes ligeros de los bloques *s* y *p* (por ejemplo, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}), los primeros cationes metálicos del bloque *d* (por ejemplo, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}) e iones metálicos del bloque *f* (por ejemplo, Ce^{3+}, Th^{4+}). Por otra parte, los ligandos con dadores *P* o *S* blandos muestran preferencia por los iones metálicos más pesados del bloque *p* (por ejemplo, Tl^{3+}) y por los últimos iones metálicos del bloque *d* (por ejemplo, Cu^+, Ag^+, Hg^{2+}).

Tabla 6.8 Constantes de estabilidad para la formación de haluros de Fe(III) y Hg(II), $[FeX]^{2+}$ (aq) y $[HgX]^+$ (aq); *véanse* Ecuaciones 6.83 y 6.84.

Ion metálico	$\log K_1$			
	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
$Fe^{3+}(aq)$	6.0	1.4	0.5	—
$Hg^{2+}(aq)$	1.0	6.7	8.9	12.9

La clasificación de Pearson de ácidos duros y blandos surge de la consideración de una serie de átomos dadores colocados en *orden de electronegatividad:*

$$F > O > N > Cl > Br > C \approx I \approx S > Se > P > As > Sb$$

Un ácido duro es el que forma los complejos más estables con ligandos que contienen átomos dadores del extremo izquierdo de la serie. A la inversa, para un ácido blando. Esta clasificación da lugar a los ácidos duros y blandos recogidos en la Tabla 6.9. Varios iones metálicos se clasifican como «frontera» ya que no muestran una preferencia por ligandos con átomos dadores determinados.

Los términos ácido «duro» y «blando» se originan a partir de la descripción de polarizabilidad (*véase*) de los iones metálicos. Los ácidos duros (Tabla 6.9) típicos son o monocationes pequeños con una densidad de carga relativamente elevada o iones con carga elevada, y por tanto con una densidad de carga elevada. Estos iones no son muy polarizables y muestran preferencia por átomos dadores que tampoco son muy polarizables, por ejemplo F^-. Dichos ligandos se llaman *bases duras*. Los ácidos blandos suelen ser monocationes grandes con una densidad de carga baja, por ejemplo Ag^+ y son muy polarizables. Prefieren formar enlaces coordinados con átomos dadores que también sean muy polarizables, por ejemplo I^-. Dichos ligandos se llaman *bases blandas*. La Tabla 6.9 da una colección de ligandos duros y blandos. Obsérvese la relación entre la clasificación de los ligandos y la electronegatividad relativa de los átomos dadores en la serie anterior.

Los *ácidos duros* (cationes metálicos duros) forman complejos más estables con *bases duras* (ligandos duros), mientras que los *ácidos blandos* (cationes metálicos blandos) muestran preferencia por *bases blandas* (ligandos blandos).

El principio HSAB resulta útil cualitativamente, pero le falta una base cuantitativa satisfactoria. Pearson ha señalado que la correspondencia duro-duro o blando-blando de ácido y base representa una estabilización *adicional* a otros factores que contribuyen a la fuerza de los enlaces entre dador y aceptor. Entre estos factores están el tamaño del catión y del átomo dador, la carga, la electronegatividad y el solapamiento de orbitales entre ellos. Hay otro problema. La formación de complejos implica

Tabla 6.9 Selección de centros metálicos (ácidos de Lewis) y ligandos (bases de Lewis) duros y blandos y los que exhiben comportamiento intermedio. Las abreviaturas para los ligandos están definidas en la Tabla 6.7; R = alquilo y Ar = arilo.

	Ligandos (bases de Lewis)	**Centros metálicos (ácidos de Lewis)**
Duros; clase (a)	F^-, Cl^-, H_2O, ROH, R_2O, $[OH]^-$, $[RO]^-$, $[RCO_2]^-$, $[CO_3]^{2-}$, $[NO_3]^-$, $[PO_4]^{3-}$, $[SO_4]^{2-}$, $[ClO_4]^-$, $[ox]^{2-}$, NH_3, RNH_2	Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Y^{3+}, Th^{4+}, Pu^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, $[VO]^{2+}$, $[VO_2]^+$
Blandos; clase (b)	I^-, H^-, R^-, $[CN]^-$ (unido a *C*), CO (unido a *C*), RNC, RSH, R_2S, $[RS]^-$, $[SCN]^-$ (unido a *S*), R_3P, R_3As, R_3Sb, alquenos, arenos	Centros metálicos con estado de oxidación cero Tl^+, Cu^+, Ag^+, Au^+, $[Hg_2]^{2+}$, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Tl^{3+}
Intermedios	Br^-, $[N_3]^-$, py, $[SCN]^-$ (unido a *N*), $ArNH_2$, $[NO_2]^-$, $[SO_3]^{2-}$	Pb^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Os^{2+}, Ru^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}

normalmente la sustitución de ligandos. En disolución acuosa, por ejemplo, los ligandos desplazan H_2O y esta es una reacción *competitiva* más que una simple reacción de combinación (Equilibrio 6.85).

$$[M(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 6L(aq) \rightleftharpoons [ML_6]^{2+}(aq) + 6H_2O(l) \qquad (6.85)$$

Supongamos que M^{2+} es un ácido duro. Ya está asociado con ligandos duros H_2O, es decir, hay una interacción favorable duro-duro. Si L es una base blanda, la sustitución del ligando no será favorable. Si L es una base dura, hay que considerar varias interacciones que compiten:

- los L hidratados poseen interacciones L–OH_2 duro-duro;
- los M^{2+} hidratados poseen interacciones M^{2+}–OH_2 duro-duro;
- el complejo resultante poseerá interacciones M^{2+}–L duro-duro.

Globalmente se observa que tales reacciones conducen a complejos solo moderadamente estables y los valores de ΔH° para la formación del complejo son cercanos a cero.

Ahora vamos a considerar el caso en el que M^{2+} en la Ecuación 6.85 es un ácido blando. Las interacciones que compiten serán:

- los L hidratados poseen interacciones L–OH_2 duro-duro;
- los M^{2+} hidratados poseen interacciones M^{2+}–OH_2 blando-duro;
- el complejo resultante poseerá interacciones M^{2+}–L blando-blando.

En este caso los datos experimentales indican que se forman complejos estables, siendo los valores de ΔH° para la formación del complejo grandes y negativos.

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ❑ autoionización
- ❑ constante de autoionización del agua, K_w
- ❑ ácido de Brønsted
- ❑ base de Brønsted
- ❑ par ácido y base conjugado
- ❑ molalidad (distinto de molaridad)
- ❑ estado estándar de un soluto en disolución
- ❑ actividad
- ❑ constante de disociación del ácido, K_a
- ❑ constante de disociación de la base, K_b
- ❑ ácidos mono-, di- y polipróticos
- ❑ disociación en etapas (de un ácido o una base)
- ❑ regla de Bell
- ❑ base de Lewis
- ❑ ácido de Lewis
- ❑ interacción ion-dipolo
- ❑ capa de hidratación (de un ion)
- ❑ hexaacuoión
- ❑ hidrólisis (de un catión hidratado)
- ❑ uso del prefijo μ, μ_3 ...
- ❑ polarización de un enlace
- ❑ densidad de carga de un ion
- ❑ anfótero
- ❑ «línea diagonal» en la tabla periódica
- ❑ disolución saturada
- ❑ solubilidad (de un sólido iónico)
- ❑ muy poco soluble
- ❑ producto de solubilidad
- ❑ entalpía (o energía de Gibbs o entropía) de hidratación estándar
- ❑ entalpía (o energía de Gibbs o entropía) de disolución estándar
- ❑ efecto del ion común
- ❑ análisis gravimétrico
- ❑ extracción de disolventes
- ❑ constante de estabilidad (de un complejo) por etapas
- ❑ constante de estabilidad (de un complejo) global
- ❑ ligando
- ❑ denticidad (de un ligando)
- ❑ quelato
- ❑ efecto quelato
- ❑ efecto macrocíclico
- ❑ cationes (ácidos) y ligandos (bases) duros y blandos

Se deberían poder dar ecuaciones que relacionen las siguientes cantidades:

- ☐ pH y $[H_3O^+]$
- ☐ K_a y pK_a
- ☐ pK_a y pK_b
- ☐ K_a y K_b
- ☐ ΔG° y K
- ☐ ΔG°, ΔH° y ΔS°

Bibliografía adicional

H_2O: estructura

A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, M. S. Somayazulu, R. J. Hemley and H. K. Mao (1996) *Science*, vol. 273, p. 218 – Artículo titulado «Compresión del hielo a 210 gigapascales: evidencias en infrarrojo de una fase simétrica con enlace de hidrógeno».

A. F. Wells (1984) *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn, Clarendon Press, Oxford – El Capítulo 15 incluye una descripción de los diferentes polimorfos del hielo e ilustra el diagrama de fases para el H_2O.

R. Ludwig (2001) *Angewandte Chemie, International Edition in English*, vol. 40, p. 1808 – Revisión de trabajo reciente sobre las estructuras de hielo y agua.

Equilibrios ácido-base: material de repaso

C. E. Housecroft and E. C. Constable (2002) *Chemistry*, 2nd edn, Prentice Hall, Harlow – El Capítulo 15 incluye equilibrios ácido-base en disolución acuosa y revisa los cálculos que implican pH, pK_a y pK_b.

Iones en disolución acuosa

J. Burgess (1978) *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood, Chichester – Un tratamiento completo de la mayor parte de los aspectos de los iones metálicos tanto en medio acuoso como no acuoso.

J. Burgess (1999) *Ions in Solution: Basic Principles of Chemical Interaction*, 2nd edn, Horwood Publishing, Westergate – Una introducción amena a la química de los iones en disolución acuosa.

W. E. Dasent (1984) *Inorganic Energetics*, 2nd, edn, Cambridge University Press, Cambridge – El Capítulo 5 trata con detalle la energía de la disolución de sales en disolución acuosa.

D. A. Johnson (1982) *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, 2nd edn, Cambridge University Press, Cambridge – Contiene una discusión útil sobre la solubilidad de sales iónicas en disolución acuosa.

Y. Marcus (1985) *Ion Solvation*, Wiley, New York – Una explicación detallada y completa de este tema.

A. G. Sharpe (1990) *Journal of Chemical Education*, vol. 67, p. 309 – Una revisión corta de la solvatación de iones haluro y su importancia química.

E. B. Smith (1982) *Basic Chemical Thermodynamics*, 3rd, edn, Clarendon Press, Oxford – El Capítulo 7 introduce el concepto de actividad de forma muy comprensible.

Constantes de estabilidad

H. M. N. H. Irving (1994) «Stability constants and their determination» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 7, p. 3907 – Una buena explicación sobre constantes de estabilidad a un nivel algo superior al utilizado en este libro.

A. E. Martell and R. J. Motekaitis (1988) *Determination and Use of Stability Constants*, VCH, New York – Una explicación detallada de los métodos experimentales para la determinación de constantes de estabilidad y una perspectiva general de sus aplicaciones.

Chemical Society Special Publication no. 17 (1964) *Stability Constans*, and Special Publication no. 25 (1971) *Stability Constants Supplement No. 1* – Una fuente de datos de utilidad, pero la inclusión de datos poco refinados a partir de muchas fuentes diferentes aconseja precaución al utilizarlos.

Dureza y blandura

R. G. Pearson (1997) *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, Weinheim – Del creador de la teoría de dureza química, este libro proporciona información sobre sus aplicaciones en química.

R. D. Hancock and A. E. Martell (1995) *Advances in Inorganic Chemistry*, vol. 42, p. 89 – Un estudio de las implicaciones de HSAB para los iones metálicos en biología.

Problemas

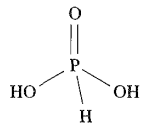
6.1 Los valores de pK_a (1) y pK_a (2) para el ácido crómico (H_2CrO_4) son 0.74 y 6.49, respectivamente. (a) Determinar los valores de K_a para cada etapa de disociación. (b) Escribir ecuaciones para representar las etapas en la disociación del ácido crómico en disolución acuosa.

6.2 Para el ácido $H_4P_2O_7$ se tabulan cuatro valores de pK_a (1.0, 2.0, 7.0, 9.0). Escribir ecuaciones para mostrar las etapas de disociación en disolución acuosa y asignar, razonando, un valor de pK_a para cada etapa.

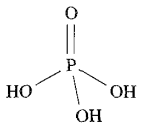
6.3 Los valores de pK_a para CH_3CO_2H y CF_3CO_2H son 4.75 y 0.23; los dos son casi independientes de la temperatura. Sugerir razones para esta diferencia.

6.4 (a) ¿A qué equilibrios se refieren los valores de pK_a (1) = 10.71 y pK_a (2) = 7.56 para el ácido conjugado de $H_2NCH_2CH_2NH_2$? (b) Calcular los valores correspondientes de pK_b y escribir ecuaciones para mostrar los equilibrios a los que se refieren dichos valores.

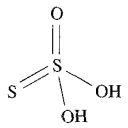
6.5 (a) Escribir ecuaciones para mostrar cómo es de esperar que se disocien los compuestos **6.24** a **6.28** en disolución acuosa. (b) Sugerir cómo va a reaccionar el compuesto **6.29** con NaOH en disolución acuosa. ¿Qué sales se podrían aislar?



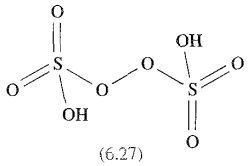
(6.24)



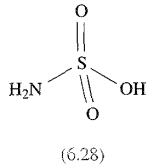
(6.25)



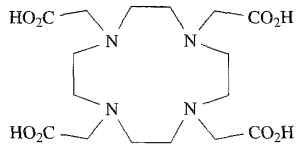
(6.26)



(6.27)



(6.28)



(6.29)

6.6 En disolución acuosa, el ácido bórico se comporta como un ácido débil ($pK_a = 9.1$) y se establece el siguiente equilibrio:

$$B(OH)_3(aq) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons [B(OH)_4]^-(aq) + [H_3O]^+(aq)$$

(a) Dibujar la estructura de $B(OH)_3$ y $[B(OH)_4]^-$. (b) ¿Cómo se clasifica el comportamiento ácido de $B(OH)_3$? (c) La fórmula del ácido bórico puede escribirse también como H_3BO_3; comparar el comportamiento ácido de este compuesto con el de H_3PO_3.

6.7 Cuando se disuelve NaCN en agua, la disolución resultante es básica. Explicar esta observación teniendo en cuenta que pK_a para HCN es 9.31.

6.8 Escribir ecuaciones para ilustrar el comportamiento anfótero de $[HCO_3]^-$ en disolución acuosa.

6.9 Decir cuáles de los siguientes óxidos es probable que sean ácidos, básicos o anfóteros en disolución acuosa: (a) MgO; (b) SnO; (c) CO_2; (d) P_2O_5; (e) Sb_2O_3; (f) SO_2; (g) Al_2O_3; (h) BeO?

6.10 Explicar el significado de los términos: (a) disolución saturada; (b) solubilidad; (c) sal moderadamente soluble; (d) producto de solubilidad (constante de solubilidad).

6.11 Escribir expresiones para K_{ps} para las sales iónicas siguientes: (a) AgCl; (b) $CaCO_3$; (c) CaF_2.

6.12 Utilizando la respuesta del problema 6.11 escribir expresiones para la solubilidad (en mol dm^{-3}) de (a) AgCl, (b) $CaCO_3$ y (c) CaF_2 en función de K_{ps}.

6.13 Calcular la solubilidad de $BaSO_4$ a 298 K en g por 100 g agua dado que $K_{ps} = 1.07 \times 10^{-10}$.

6.14 Explicar los cambios que tienen lugar (a) en la sal y (b) en las moléculas de agua cuando se disuelve NaF sólido en agua. ¿Cómo afectan (cualitativamente) estos cambios a la entropía del sistema?

6.15 (a) Utilizando los potenciales de reducción estándar del Apéndice 11, determinar los valores de ΔG_f° (K^+, aq) y ΔG_f° (F^-, aq). (b) De ahí, obtener ΔG_{sol}° (KF, s) a 298 K si ΔG_f° (KF, s) $= -537.8$ kJ mol^{-1}. (c) ¿Qué implica el valor de ΔG_{sol}° (KF, s) acerca de la solubilidad de KF en agua?

6.16 Utilizando los datos del Apéndice 11 y el valor para la energía de Gibbs estándar de formación del PbS que es -99 kJ mol^{-1}, determinar el valor de K_{ps} para esta sal.

6.17 (a) Discutir los factores que contribuyen a que KCl sea un sal fácilmente soluble (35 g por 100 g de H_2O a 298 K). (b) Desarrollar la respuesta al apartado (a) utilizando los datos siguientes: ΔH_{hid}° $(K^+, g) = -330$ kJ mol^{-1}; ΔH_{hid}° $(Cl^-, g) = -370$ kJ mol^{-1}; $\Delta H_{reticular}^\circ(KCl, s) =$ $= -715$ kJ mol^{-1}.

6.18 El cromato de potasio se utiliza como indicador en valoraciones para la determinación de ion cloruro. En el punto final de la valoración de una disolución acuosa de un cloruro metálico (por ejemplo, NaCl) con una disolución de nitrato de plata en presencia de cromato de potasio, precipita Ag_2CrO_4 rojo. Dar ecuaciones para las reacciones pertinentes que tienen lugar durante la valoración y, utilizando datos relevantes de la Tabla 6.4, explicar cómo funciona el indicador.

6.19 La formación de una disolución tampón es un ejemplo del efecto del ion común. Explicar cómo funciona un tampón en relación con una disolución que contiene ácido acético y acetato de sodio.

6.20 Calcular la solubilidad (en g por 100 g de H_2O) de AgBr ($K_{ps} = 5.35 \times 10^{-13}$) (a) en disolución acuosa y (b) en disolución de KBr 0.5 M.

6.21 Dar una interpretación para la observación de que el óxido de magnesio es más soluble en cloruro de magnesio acuoso que en agua pura.

6.22 El agua de soda se hace saturando H_2O con CO_2. Si se valora agua de soda con una base utilizando fenolftaleína como indicador, se obtiene un punto final poco claro. ¿Qué sugiere este resultado?

6.23 ¿Qué explicación se puede dar para la disminución de solubilidad de los sulfatos de metales alcalinotérreos en la secuencia $CaSO_4 > SrSO_4 > BaSO_4$?

6.24 Construir un ciclo termoquímico para la descomposición de los haluros de fosfonio según la ecuación:

$$PH_4X(s) \rightleftharpoons PH_3(g) + HX(g)$$

y utilizarlo para explicar el hecho de que el haluro de fosfonio más estable es el yoduro.

6.25 (a) Dar expresiones para definir las constantes de estabilidad por etapas para los Equilibrios 6.66 y 6.68. (b) Para

cada uno de los iones complejos formados en las etapas 6.66 y 6.68, proporcionar expresiones para definir las constantes de estabilidad global, β_2 y β_4.

6.26 Un estudio del pH utilizando un electrodo de vidrio a 303 K para la formación del complejo entre iones Al^{3+} y $[acac]^-$ (Tabla 6.7) en disolución acuosa da valores de log K_1, log K_2 y log K_3 de 8.6, 7.9 y 5.8. (a) ¿A qué equilibrios se refieren estos valores? (b) Determinar los valores de ΔG°_1 (303 K), ΔG°_2 (303 K) y ΔG°_3 (303 K) y comentar la facilidad relativa con la que tienen lugar las reacciones sucesivas de desplazamiento de ligandos.

6.27 ¿Cuántos anillos quelato están presentes en cada uno de los siguientes complejos? Suponer que todos los átomos dadores están involucrados en la coordinación. (a) $[Cu(trien)]^{2+}$; (b) $[Fe(ox)_3]^{3-}$; (c) $[Ru(bpy)_3]^{2+}$; (d) $[Co(dien)_2]^{3+}$; (e) [K(18-corona-6)]$^+$.

Problemas generales

6.28 Comentar las siguientes observaciones.

(a) En sus complejos, Co(III) forma enlaces fuertes con ligandos dadores *O* y *N*, enlaces moderadamente fuertes con ligandos dadores *P*, pero solo enlaces débiles con ligandos dadores *As*.

(b) Los valores de log *K* para la reacción:

$$Zn^{2+}(aq) + X^- \rightleftharpoons [ZnX]^+(aq)$$

son 0.7 para X = F, −0.2 para X = Cl, −0.6 para X = Br y −1.3 para X = I.

(c) Los aductos de fosfina de haluros de Cr(III) pueden prepararse pero estudios cristalográficos revelan enlaces muy largos Cr–P (por ejemplo, 247 pm).

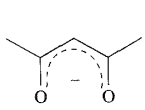
6.29 Sugerir razones para las siguientes observaciones.

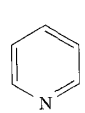
(a) Aunque los complejos de Pd(II) con ligandos monodentados dadores *O* no son tan abundantes como los ligandos dadores *P*, *S* y *As*, el Pd(II) forma complejos muy estables con ligandos didentados dadores *O,O'*.

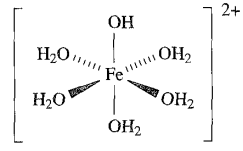
(b) $EDTA^{4-}$ forma complejos muy estables con iones metálicos M^{2+} de la primera fila del bloque *d* (por ejemplo, log *K* = 18.62 para el complejo con Ni^{2+}); cuando es ion M^{3+} está accesible, los complejos entre M^{3+} y $EDTA^{4-}$ son más estables que entre el correspondiente M^{2+} y $EDTA^{4-}$ (por ejemplo, log *K* para el complejo con Cr^{2+} es 13.6 y para Cr^{3+} es 23.4).

6.30 (a) Explicar por qué el agua se describe como *anfótera*.

(b) Dibujar la estructura del ácido conjugado de cada una de las siguientes especies:



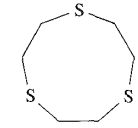




(c) El valor de K_{ps} (298 K) para Ag_2CrO_4 es 1.12 x 10^{-12}. ¿Qué masa de Ag_2CrO_4 se disuelve en 100 g de agua?

6.31 (a) Comentar el hecho de que, entre los cationes del grupo 1, Li^+ es el más fuertemente solvatado en disolución acuosa aunque la primera capa de coordinación solo contiene cuatro moléculas de H_2O comparada con seis para cada uno de los últimos miembros del grupo.

(b) Sugerir cómo se coordina el ligando **6.30** al Ru^{2+} en el complejo con número de coordinación 6 $[Ru(\mathbf{6.30})_2]^{2+}$. ¿Cuántos anillos quelato se forman en el complejo?



(6.30)

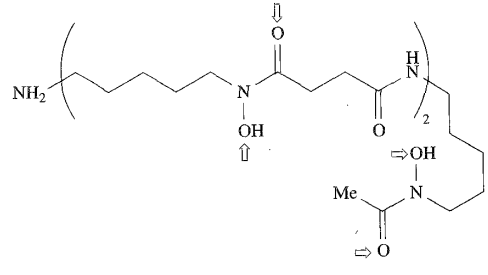
(c) Para $[Au(CN)_2]^-$, la constante de estabilidad $K \approx 10^{39}$ a 298 K. Escribir una ecuación que describa el proceso al cual se refiere esta constante y calcular ΔG°(298 K) para el proceso. Comentar la magnitud del valor obtenido. Este complejo de cianuro se utiliza en la extracción de oro a partir de su mena utilizando las reacciones:

$$4Au + 8[CN]^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4[Au(CN)_2]^- + 4[OH]^-$$

$$2[Au(CN)_2]^- + Zn \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-} + 2Au$$

¿Qué procesos tienen lugar en el proceso de extracción?

6.32 *Sobrecarga de hierro* es una afección médica en la que el organismo no puede hacer frente a los niveles anormalmente elevados de hierro en el sistema. Para tratar el problema se utiliza la *terapia de quelación* suministrando desferrioxamina, **6.31**. Sugerir el origen del nombre *terapia de quelación*. ¿En qué forma debería estar el hierro para que la terapia sea la más efectiva? Sugerir cómo funciona la terapia utilizando el compuesto **6.31**; las posiciones dadoras en el ligando están señaladas con flechas rojas y los grupos OH pueden estar desprotonados.



(6.31)

Capítulo 7

Reducción y oxidación

TEMAS

- Reacciones redox y estados de oxidación (perspectiva general)
- Potenciales de reducción y energía de Gibbs
- Desproporción
- Diagramas de potencial
- Diagramas de Frost-Ebsworth
- Efecto de la formación de complejos o de la precipitación en los potenciales de reducción M^{z+}/M
- Aplicación de las reacciones redox a procesos industriales

7.1 Introducción

En este capítulo se trata de equilibrios que suponen procesos de oxidación y reducción. En primer lugar, repasaremos conceptos que van a resultar familiares para la mayor parte de los lectores: definiciones de oxidación y reducción y utilización de los estados de oxidación (números de oxidación).

Oxidación y reducción

Los términos oxidación y reducción se aplican de diferentes modos y se debe estar preparado para la versatilidad en su uso.

Oxidación se refiere a ganancia de oxígeno, pérdida de hidrógeno o pérdida de uno o más electrones. *Reducción* se refiere a pérdida de oxígeno, ganancia de hidrógeno o ganancia de uno o más electrones.

Las etapas de oxidación y reducción se complementan la una a la otra; por ejemplo, en la Reacción 7.1 el magnesio se oxida mientras que el oxígeno se reduce. El magnesio actúa como *agente de reducción* o *reductor*, mientras que el O_2 actúa como *agente de oxidación* u *oxidante*.

$$2Mg + O_2 \longrightarrow 2MgO \qquad (7.1)$$

(reducción)

Esta reacción puede escribirse en términos de las dos Semirreacciones 7.2 y 7.3, pero es importante recordar que ninguna de las dos reacciones tiene lugar aisladamente.

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^- \quad \textit{oxidación} \qquad (7.2)$$

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-} \quad \textit{reducción} \qquad (7.3)$$

Redox es una abreviatura para reducción-oxidación.

En una *célula electrolítica*, el paso de una corriente eléctrica inicia una reacción redox, por ejemplo en el proceso de Downs (*véanse* y) para la fabricación de Na y Cl_2 (Ecuación 7.4).

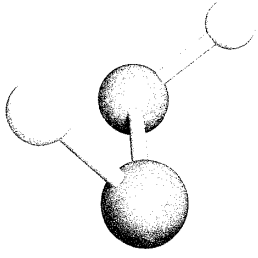
$$\left.\begin{aligned} Na^+ + e^- &\rightarrow Na \\ Cl^- &\rightarrow \tfrac{1}{2}Cl_2 + e^- \end{aligned}\right\} \qquad (7.4)$$

En una *célula galvánica*, tiene lugar una reacción redox espontánea y genera una corriente eléctrica (*véase*).

Muchas reacciones son más complicadas que las mostradas anteriormente e interpretarlas como etapas de oxidación y reducción requiere precaución. La asignación de estados de oxidación (o números de oxidación) facilita este proceso.

Estados de oxidación

Se pueden asignar estados de oxidación a cada átomo de un elemento en un compuesto, pero *son un formalismo*. Suponemos que a los lectores ya les resulta familiar este concepto, pero se proporciona práctica en los Problemas 7.1 y 7.2 al final del capítulo. El estado de oxidación de un *elemento* se toma como cero, independientemente de si el elemento está en forma de átomos (por ejemplo, Ne), moléculas (por ejemplo, O_2, P_4) o una red infinita (por ejemplo, Si). Además, en la asignación de estados de oxidación a elementos de un compuesto, se ignora cualquier *enlace homonuclear*. Por ejemplo, en H_2O_2, **7.1**, el estado de oxidación de cada átomo de O es -1.



(7.1)

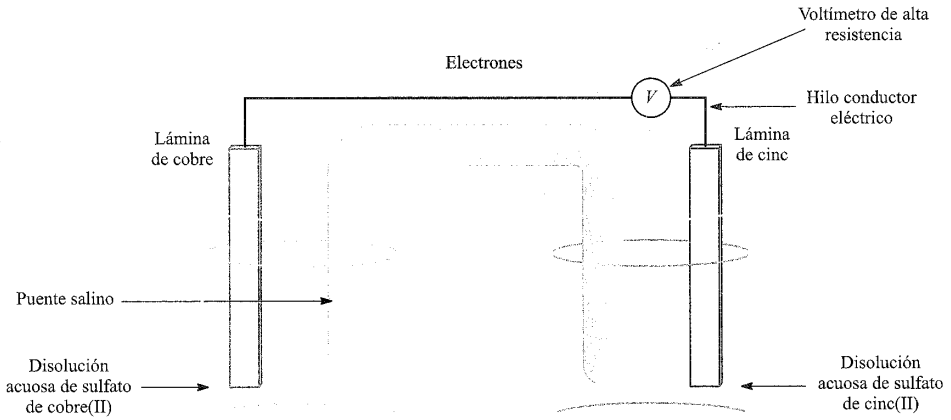


Fig. 7.1 Representación de la célula de Daniell. En la célula de la izquierda los iones Cu^{2+} se reducen a cobre metal y en la célula de la derecha el zinc metal se oxida a iones Zn^{2+}. El diagrama de la célula se escribe como: Zn(s) | Zn^{2+}(aq) ⁝ Cu^{2+}(aq) | Cu(s).

Un proceso de *oxidación* va acompañado de un aumento en el estado de oxidación del elemento involucrado; a la inversa, una disminución en el estado de oxidación corresponde a una etapa de *reducción*.

En la Reacción 7.5, el estado de oxidación de Cl en HCl es -1 y en Cl_2 es 0; el cambio indica una etapa de *oxidación*. En $KMnO_4$, el estado de oxidación de Mn es $+7$, mientras que en $MnCl_2$ es $+2$, es decir, $[MnO_4]^-$ se *reduce* a Mn^{+2}.

$$16HCl(conc) + 2KMnO_4(s) \xrightarrow{\text{reducción}} 5Cl_2(g) + 2KCl(aq) + 2MnCl_2(aq) + 8H_2O(l) \quad (7.5)$$

El *cambio neto* en los estados de oxidación asociado a las etapas de oxidación y de reducción de una reacción determinada *debe estar ajustado*. En la Reacción 7.5:

- el cambio neto en el estado de oxidación para Mn = $2 \times \times (-5) = -10$;
- el cambio neto en el estado de oxidación para Cl = $10 \times \times (+1) = +10$.

Aunque en algunas fórmulas podrían sugerirse estados de oxidación fraccionarios, la IUPAC[†] recomienda evitar dicho uso; por ejemplo en $[O_2]^-$ es preferible considerar el grupo en su conjunto que asignar un estado de oxidación de $-\frac{1}{2}$ a cada átomo de O.

El *cambio neto en los estados de oxidación* para las etapas de oxidación y de reducción de una reacción determinada *debe estar ajustado*.

[†] *IUPAC: Nomenclature of Inorganic Chemistry (Recommendations 1990)*, ed. G. J. Leigh, Blackwell Scientific Publications, Oxford, p. 47.

Nomenclatura de Stock

Aunque se escribe el estado de oxidación de Mn en $[MnO_4]^-$ como $+7$, no debe tomarse como que esto implique la presencia de un ion Mn^{7+} (que, en términos electrostáticos, sería sumamente improbable). La *nomenclatura de Stock* utiliza los números romanos para indicar los estados de oxidación, por ejemplo:

$[MnO_4]^-$	tetraoxomanganato(VII)
$[IO_4]^-$	tetraoxoyodato(VII)
$[BrO_3]^-$	trioxobromato(V)
$[ClF_4]^-$	tetrafluoroclorato(III)
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	hexaaquacobalto(II)

Esto da el estado de oxidación del átomo central sin implicar la presencia de iones discretos, con carga elevada.

7.2 Potenciales de reducción estándar, $E°$, y relación entre $E°$, $\Delta G°$ y K

Semicélulas y células galvánicas

Un tipo de *semicélula* electroquímica sencilla consiste en una tira de metal sumergida en una disolución de sus iones, por ejemplo, una tira de Cu sumergida en una disolución acuosa de una sal de Cu(II). En dicha semicélula no ocurre ninguna reacción química, aunque una ecuación que describe la semicélula se refiere (por convenio) al proceso de *reducción* adecuado (Ecuación 7.6). La reacción se escribe como *equilibrio*.

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \quad (7.6)$$

Cuando se combinan dos de tales semicélulas en un circuito eléctrico, tiene lugar una reacción redox *si* hay una diferencia de potencial entre las semicélulas. Esto se ilustra en la Figura 7.1

con la célula de Daniell, en la cual se combina una semicélula Cu^{2+}/Cu (Ecuación 7.6) con una semicélula Zn^{2+}/Zn (Ecuación 7.7).

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad (7.7)$$

Las dos disoluciones de la célula de Daniell están conectadas por un *puente salino* (por ejemplo, gelatina que contiene KCl o KNO_3 acuoso), que permite el paso de los iones entre las semicélulas sin que las disoluciones de Cu(II) y Zn(II) se mezclen demasiado rápidamente. Cuando se monta la célula de Daniell, la Reacción redox 7.8 ocurre *espontáneamente*.

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad (7.8)$$

La célula de Daniell es un ejemplo de *célula galvánica*; en este tipo de célula electroquímica, *el sistema* realiza *trabajo eléctrico*. La diferencia de potencial, E_{cel}, entre las dos semicélulas puede medirse (en voltios, V) con un voltímetro en el circuito (Figura 7.1) y el valor de E_{cel} está relacionado con el cambio de energía de Gibbs para la reacción de la célula. La Ecuación 7.9 da esta relación en condiciones estándar, donde E°_{cel} es el *potencial estándar de célula*.

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ_{cel} \qquad (7.9)$$

donde F = constante de Faraday = 96 485 C mol^{-1}; z = número de moles de electrones transferidos *por mol de reacción*; ΔG° está en J mol^{-1}; E°_{cel} en voltios.

Las condiciones estándar para una célula electroquímica se definen de la manera siguiente:

- unidad actividad para *cada* componente de la célula (para disoluciones *diluidas*, la actividad se aproxima a la concentración, *véase*);
- la presión de cualquier componente gaseoso es 1 bar (10^5 Pa);[†]
- un componente sólido está en su estado estándar;
- la temperatura es 298 K.

La constante de equilibrio, K, para la reacción de la célula está relacionada con ΔG° por la Ecuación 7.10 y con E°_{cel} por la Ecuación 7.11.

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K \qquad (7.10)$$

$$\ln K = \frac{zFE^\circ_{cel}}{RT} \qquad (7.11)$$

donde R = 8.314 J K^{-1} mol^{-1}.

Para una reacción de célula favorable termodinámicamente:

- E°_{cel} es positivo;
- ΔG° es negativo;
- $K > 1$.

Cuando $z = 1$, un valor de $E^\circ_{cel} = 0.6$ V corresponde a un valor de $\Delta G^\circ \approx -60$ kJ mol^{-1} y para $K \approx 10^{10}$ a 298 K, es decir, esto indica una reacción de célula favorable termodinámicamente, que tiende a completarse.

[†] La presión estándar se da en algunas tablas de datos como 1 atm (101 300 Pa), pero al nivel de exactitud de la mayor parte de las tablas, esto no afecta a los valores de E°.

Ejemplo resuelto 7.1 La célula de Daniell

El potencial estándar de célula (a 298 K) para la célula de Daniell es 1.10 V. Calcular los valores correspondientes de ΔG° y K y comentar la viabilidad termodinámica de la reacción de célula:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

(F = 96 485 C mol^{-1}; $R = 8.314 \times 10^{-3}$ kJ K^{-1} mol^{-1})

La ecuación necesaria es:

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ_{cel}$$

y z es 2 para la reacción de célula:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ_{cel}$$

$$= -2 \times 96\,485 \times 1.10$$

$$= -212\,267 \text{ J por mol de reacción}$$

$$\approx -212 \text{ kJ por mol de reacción}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{-212}{298 \times 8.314 \times 10^{-3}}$$

$$\ln K = 85.6$$

$$K = 1.45 \times 10^{37}$$

El valor elevado negativo de ΔG° y un valor de K que es $\gg 1$ corresponde a una reacción termodinámicamente favorecida y que prácticamente se completa.

Ejercicios de autoevaluación

1. Para la célula de Daniell, $\log K = 37.2$. Calcular ΔG° para la célula. [*Respuesta* -212 kJ mol^{-1}]
2. El valor de ΔG° para la célula de Daniell es -212 kJ mol^{-1}. Calcular E°_{cel}. [*Respuesta* 1.10 V]
3. A 298 K, E°_{cel} para la célula de Daniell es 1.10 V. Determinar la relación de equilibrio $[Cu^{2+}]/[Zn^{2+}]$. [*Respuesta* 6.9×10^{-38}]

Es posible obtener valores de E°_{cel} *experimentalmente*, aunque es normal trabajar en el laboratorio con disoluciones de concentración < 1 mol dm^{-3} y de esta forma medir valores de E_{cel} (más que potenciales de célula *estándar*). Dichos valores dependen de la concentración de la disolución (estrictamente, actividad) y E_{cel} y E°_{cel} se relacionan por la ecuación de Nernst (*véase*).[‡]

[‡] Para una introducción a las células galvánicas y la ecuación de Nernst *véase* C. E. Housecroft and E. C. Constable (2002) *Chemistry*, 2nd edn, Prentice Hall, Harlow, Capítulo 17; para una discusión más detallada, *véase* P. Atkins and J. de Paula (2002) *Atkins' Physical Chemistry*, 7th edn, Oxford University Press, Oxford, Capítulo 10.

También es posible *calcular* E°_{cel} (y el valor correspondiente de ΔG°) utilizando valores de *potenciales de reducción estándar* para semicélulas y este es el método más rutinario para evaluar la viabilidad termodinámica de las reacciones redox.

Definición y utilización de potenciales de reducción estándar, E°

Los valores tabulados de *potenciales de reducción estándar*, E°, se refieren a electrodos individuales. Por ejemplo, para la Reacción de semicélula 7.6, el valor de $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34$ V. Sin embargo, es imposible medir el potencial de un electrodo individual y la práctica universal consiste en expresar todos esos potenciales en relación con el del *electrodo estándar de hidrógeno*. Este último está formado por un hilo de platino sumergido en una disolución de iones H^+ a una concentración de 1 mol dm^{-3} (estrictamente, unidad actividad) en equilibrio con H_2 a 1 bar de presión (Ecuación 7.12). A este electrodo se le asigna un potencial de reducción estándar $E^\circ = 0$ V a cualquier temperatura.

$$2H^+(aq, 1\ mol\ dm^{-3}) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g, 1\ bar) \qquad (7.12)$$

Una vez definida esta semicélula es posible combinarla con otra, medir E°_{cel} y, de esta forma, obtener E° para la segunda semicélula. Para obtener el signo correcto (por convenio) para la semicélula, debe aplicarse la Ecuación 7.13.

$$E^\circ_{cel} = [E^\circ_{\text{proceso de reducción}}] - [E^\circ_{\text{proceso de oxidación}}] \qquad (7.13)$$

Por ejemplo, si se coloca Zn metal en ácido diluido, se desprende H_2. Así, cuando se conecta el electrodo estándar de hidrógeno en una célula galvánica a un electrodo Zn^{2+}/Zn, la Reacción 7.14 es el proceso de célula espontáneo.

$$Zn(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g) \qquad (7.14)$$

El proceso de oxidación es pasar de Zn a Zn^{2+} y el proceso de reducción supone que los iones H^+ se convierten en H_2. Para esta célula, el valor *medido* de E_{cell} es 0.76 V y, por tanto, $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76$ V (Ecuación 7.15). Obsérvese que no necesita incluirse el signo con E_{cel} ya que es siempre positivo para la reacción espontánea.

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{2H^+/H_2} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$$
$$0.76 = 0 - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$$
$$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76\ V \qquad (7.15)$$

En la Tabla 7.1 se incluyen valores seleccionados de potenciales de reducción estándar (*véase también*). La mayor parte de estos valores han sido obtenidos directamente por medidas de diferencia de potencial, pero algunos valores se han calculado a partir de datos obtenidos por métodos calorimétricos. Esta última técnica es para sistemas que no pueden ser investigados en medio acuoso por la descomposición del disolvente (por ejemplo, $F_2/2F^-$) o para aquellos en los que el equilibrio se establece solo muy lentamente, de tal manera que el electrodo no es reversible (por ejemplo, O_2, $4H^+/2H_2O$). La Tabla 7.1 está organizada de manera que la semicélula con el E° más positivo está al final de la tabla. El *agente de oxidación* más fuerte entre las especies oxidadas de la Tabla 7.1 es F_2, es decir, F_2 se reduce fácilmente a iones F^-. Por el contrario, al principio de la tabla, Li es el *agente de reducción* más fuerte, es decir, Li se oxida fácilmente a Li^+.

El valor calculado $E^\circ = +1.23$ V para el electrodo O_2, $4H^+/2H_2O$ implica que debería ser posible la electrólisis del agua utilizando esta diferencia de potencial a pH 0. Sin embargo, incluso con un electrodo de platino, no se produce O_2. El potencial mínimo para que se produzca O_2 es de unos 1.8 V. El exceso de potencial necesario ($\approx$0.6 V) es el *sobrepotencial* del O_2 sobre platino. Para la producción electrolítica de H_2 en un electrodo de Pt, no hay sobrepotencial. Para otros metales empleados como electrodos, se observan sobrepotenciales, por ejemplo 0.8 V para Hg. En general, el sobrepotencial depende del gas obtenido, el material del electrodo y la densidad de corriente. Se podría considerar como la energía de activación para la conversión de la especie descargada en el electrodo en la liberada de la célula electrolítica; se da un ejemplo en el . Algunos metales no liberan H_2 a partir de agua o ácidos debido al sobrepotencial de H_2 en ellos.

Ejemplo resuelto 7.2 Uso de los potenciales de reducción estándar para calcular E°_{cel}

Las siguientes semirreacciones corresponden a dos semicélulas que se combinan para formar una célula electroquímica:

$$[MnO_4]^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$$
$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$$

(a) ¿Cuál es la reacción de célula espontánea? (b) Calcular E°_{cel}.

(a) En primer lugar, hay que buscar valores de E° para las semirreacciones.

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) \qquad E^\circ = +0.77\ V$$
$$[MnO_4]^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$$
$$E^\circ = +1.51\ V$$

Los valores relativos muestran que, en disolución acuosa en condiciones estándar, $[MnO_4]^-$ es un oxidante más fuerte que Fe^{3+}. La reacción de célula espontánea es por lo tanto:

$$[MnO_4]^-(aq) + 8H^+(aq) + 5Fe^{2+}(aq)$$
$$\rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l) + 5Fe^{3+}(aq)$$

(b) La diferencia de potencial de la célula es la diferencia entre los potenciales de reducción estándar de las dos semicélulas:

$$E^\circ_{cel} = [E^\circ_{\text{proceso de reducción}}] - [E^\circ_{\text{proceso de óxidación}}]$$
$$= (+1.51) - (+0.77)$$
$$= 0.74\ V$$

Tabla 7.1 Potenciales de reducción estándar seleccionados (a 298 K); en el Apéndice 11 se dan más datos. La concentración de cada sustancia en disolución acuosa es 1 mol dm^{-3} y la presión de un componente gaseoso es 1 bar (10^5 Pa). Obsérvese que cuando la semicélula contiene $[OH]^-$, el valor de E° se refiere a $[OH]^- = 1$ mol dm^{-3} y debe utilizarse la notación $E^\circ_{[OH^-]=1}$ (*véase*).

Semiecuación de reducción	E° o $E^\circ_{[OH^-]=1}$/V
$Li^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	−3.04
$K^+(aq) + e^- \rightleftharpoons K(s)$	−2.93
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	−2.87
$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	−2.71
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	−2.37
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	−1.66
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	−1.19
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0.76
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0.44
$Cr^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}(aq)$	−0.41
$Fe^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0.04
$2H^+(aq, 1\ mol\ dm^{-3}) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g, 1\ bar)$	0
$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu^+(aq)$	+0.15
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.34
$[Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}(aq)$	+0.36
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4[OH]^-(aq)$	+0.40
$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	+0.54
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.80
$[Fe(bpy)_3]^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons [Fe(bpy)_3]^{2+}(aq)^\ddagger$	+1.03
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	+1.09
$[Fe(phen)_3]^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons [Fe(phen)_3]^{2+}(aq)^\ddagger$	+1.12
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+1.23
$[Cr_2O_7]^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+1.33
$Cl_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	+1.36
$[MnO_4]^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1.51
$Co^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}(aq)$	+1.92
$[S_2O_8]^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2[SO_4]^{2-}(aq)$	+2.01
$F_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	+2.87

‡ bpy = 2,2′-bipiridina; phen = 1,10-fenantrolina (*véase*)

Ejercicios de autoevaluación

Para estos ejercicios, utilizar los datos del Apéndice 11.

1. Se combinan las dos semicélulas siguientes:

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$$

$$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

Calcular E°_{cel} y establecer si la reacción espontánea reduce Ag^+ u oxida Ag. [*Respuesta* 1.56 V]

2. Para la siguiente reacción de célula,

$$2[S_2O_3]^{2-} + I_2 \rightarrow [S_4O_6]^{2-} + 2I^-$$

escribir las dos semicélulas y de ahí, determinar E°_{cel}. [*Respuesta* 0.46 V]

3. ¿Cuál es la reacción espontánea si se combinan las dos semicélulas siguientes?

$$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$$

$$[MnO_4]^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$$

Determinar el valor de E°_{cel} *para la reacción global.* [*Respuesta* 0.97 V]

4. Escribir las dos reacciones de semicélula que se combinan para dar la siguiente reacción global:

$$Mg(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2(g)$$

Calcular el valor de E°_{cel} para esta reacción. [*Respuesta* 2.37 V]

Aunque un valor positivo de E°_{cel} indica un proceso espontáneo, es más revelador considerar el valor correspondiente de ΔG° (Ecuación 7.9). Esta última tiene en cuenta el número de electrones transferidos durante la reacción así como la magnitud

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 7.1 Notación de los potenciales de reducción estándar

En una célula electroquímica en condiciones estándar, la concentración de cada sustancia en disolución acuosa es 1 mol dm^{-3}. Así, en la Tabla 7.1, cada semicélula contiene las especies especificadas en disolución a una concentración de 1 mol dm^{-3}. Esto lleva a que la reducción de O_2 está representada por dos semirreacciones dependiendo de las condiciones de célula:

$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$$

$E^\circ = +1.23$ V cuando $[H^+] = 1$ mol dm^{-3}, es decir, a pH = 0

$$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4[OH]^-(aq)$$

$E^\circ = +0.40$ V cuando $[OH]^- = 1$ mol dm^{-3}, es decir, a pH = 14

Se originan situaciones similares para otras especies en las cuales el valor del potencial de electrodo depende del pH. Por lo tanto, para mayor claridad, hemos adoptado la siguiente notación: para semicélulas en las cuales el potencial de electrodo depende del pH, E° se refiere a $[H^+] = 1$ mol dm^{-3} (pH = 0); para otros valores de pH, la concentración de $[H]^+$ o $[OH]^-$ se establece específicamente, por ejemplo, $E_{[H^+]=0.1}$ o $E_{[OH^-]=0.05}$. Para el caso en que $[OH^-] = 1$ mol dm^{-3}, se refiere a condiciones estándar y la notación utilizada es $E^\circ_{[OH^-]=1}$.

y el signo del potencial de célula. Por ejemplo, para estudiar la reacción entre Fe y Cl_2 acuoso, se consideran pares redox 7.16-7.18.

$$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s) \qquad E^\circ = -0.44 \text{ V} \qquad (7.16)$$

$$Fe^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Fe(s) \qquad E^\circ = -0.04 \text{ V} \qquad (7.17)$$

$$Cl_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq) \qquad E^\circ = +1.36 \text{ V} \qquad (7.18)$$

Estos datos indican que puede ocurrir la Reacción 7.19 o la 7.20.

$$Fe(s) + Cl_2(aq) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$$

$$E^\circ_{cel} = 1.80 \text{ V} \qquad (7.19)$$

$$2Fe(s) + 3Cl_2(aq) \rightleftharpoons 2Fe^{3+}(aq) + 6Cl^-(aq)$$

$$E^\circ_{cel} = 1.40 \text{ V} \qquad (7.20)$$

El valor de E°_{cel} es positivo para ambas reacciones y, por sus magnitudes relativas, se podría pensar que la Reacción 7.19 está favorecida sobre la Reacción 7.20. *Se necesita precaución:* la verdadera situación solo es evidente al comparar los valores de ΔG°. Para la Reacción 7.19 (donde $z = 2$), $\Delta G^\circ = -347$ kJ por mol de reacción, mientras que para la Reacción 7.20 ($z = 6$), $\Delta G^\circ = -810$ kJ por mol de reacción. *Por mol de Fe*, los valores de ΔG° son -347 y -405 kJ, lo que pone de manifiesto que la Reacción 7.20 está favorecida termodinámicamente sobre la Reacción 7.19. Este ejemplo muestra la importancia que tiene considerar los cambios de la energía de Gibbs en lugar de simplemente los potenciales de célula.

Dependencia de los potenciales de reducción de las condiciones de célula

La discusión anterior se centraba en potenciales de reducción *estándar* (*véase*). Sin embargo, los experimentos de laboratorio rara vez ocurren en condiciones de célula estándar y un cambio en las condiciones puede producir un cambio significativo en la capacidad de un reactivo para actuar como agente reductor u oxidante.

Consideremos una semicélula Zn^{2+}/Zn (a 298 K) en la cual $[Zn^{2+}] = 0.10$ mol dm^{-3}, es decir, condiciones *no estándar*. La ecuación de Nernst (Ecuación 7.21) muestra cómo varía el potencial de reducción con la concentración de las especies presentes.

$$E = E^\circ - \left\{\frac{RT}{zF} \times \left(\ln\frac{[\text{forma reducida}]}{[\text{forma oxidada}]}\right)\right\} \qquad (7.21)^\dagger$$

Ecuación de Nernst

donde R = constante molar de los gases = 8.314 J K^{-1} mol^{-1}; T = temperatura en K; F = constante de Faraday = 96 485 C mol^{-1}; z = número de electrones transferidos.

La aplicación de la ecuación de Nernst a la semicélula Zn^{2+}/Zn ($E^\circ = -0.76$ V) da $E = -0.79$ V para $[Zn^{2+}] = 0.10$ mol dm^{-3} (Ecuación 7.22); la concentración (estrictamente, actividad) del Zn metal se toma como la unidad. El valor más negativo de E, correspondiente a un valor más positivo de ΔG, significa que es más difícil reducir Zn^{2+} a concentraciones más bajas.

$$E = E^\circ - \left\{\frac{RT}{zF} \times \left(\ln\frac{[Zn]}{[Zn^{2+}]}\right)\right\}$$

$$= -0.76 - \left\{\frac{8.314 \times 298}{2 \times 96\,485} \times \left(\ln\frac{1}{0.10}\right)\right\}$$

$$= -0.79 \text{ V} \qquad (7.22)$$

Ahora vamos a considerar el efecto del pH (pH $= -\log[H^+]$) en la capacidad oxidante de $[MnO_4]^-$ en disolución acuosa a 298 K. El hecho crucial es que la Semirreacción 7.23 contiene iones H^+.

$$[MnO_4]^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$$

$$E^\circ = +1.51 \text{ V} \qquad (7.23)$$

† La ecuación de Nernst puede escribirse también en la forma:

$$E = E^\circ - \left\{\frac{RT}{zF} \times \ln Q\right\}$$

donde Q (el cociente de la Ecuación 7.21) es el *cociente de reacción*.

Aplicando la ecuación de Nernst, se escribe la Ecuación 7.24, recordando que la concentración (estrictamente, la actividad) de H_2O es, por convenio, la unidad.

$$E = 1.51 - \left\{\frac{8.314 \times 298}{5 \times 96\,485} \times \left(\ln \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}\right)\right\} \quad (7.24)$$

En la Ecuación 7.24, $E = E^\circ$ cuando $[H^+] = 1$ mol dm^{-3} y $[Mn^{2+}] = [MnO_4]^- = 1$ mol dm^{-3}. Cuando $[H^+]$ aumenta (es decir, el pH de la disolución disminuye), el valor de E se hace más positivo. El hecho de que el poder oxidante de $[MnO_4]^-$ sea más bajo en ácido diluido que en ácido concentrado explica por qué, por ejemplo, $[MnO_4]^-$ no oxida Cl^- en disolución neutra, pero libera Cl_2 en HCl concentrado.

Ejemplo resuelto 7.3 Dependencia del pH de un potencial de reducción

Dado que E° para:

$$[MnO_4]^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^2(aq) + 4H_2O(l)$$

es +1.51 V, calcular el potencial de reducción, E, en una disolución de pH 2.5 y en la cual la relación $[Mn^{2+}]:[MnO_4]^- = 1:100$.

En primer lugar, se determina $[H^+]$ en una disolución de pH 2.5:

$$pH = -\log [H^+]$$

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-2.5} = 3.2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Ahora se aplica la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \left\{\frac{RT}{zF} \times \left(\ln \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}\right)\right\}$$

$$= +1.51 - \left\{\frac{8.314 \times 298}{5 \times 96\,485} \times \left(\ln \frac{1}{100 \times (3.2 \times 10^{-3})^8}\right)\right\}$$

$$= +1.30 \text{ V}$$

Ejercicios de autoevaluación

Estas cuestiones se refieren al par redox del ejemplo resuelto.

1. Demostrar que $E = +1.25$ V cuando pH = 3.0 y la relación $[Mn^{2+}]:[MnO_4]^- = 1:100$.
2. Para una relación $[Mn^{2+}]:[MnO_4]^- = 1000:1$, ¿cuál debe ser el valor del pH de la disolución para dar un valor de $E = +1.45$ V? [*Respuesta* 0.26]
3. Para una relación $[Mn^{2+}]:[MnO_4]^- = 1:100$, determinar E en una disolución de pH 1.8 [*Respuesta* 1.36 V]

Los potenciales para la reducción de agua ($[H^+] = 10^{-7}$ mol dm^{-3}) a H_2 y para la reducción de O_2 a H_2O (la inversa de la oxidación de H_2O a O_2) son de especial importancia en la química en disolución acuosa. Proporcionan una orientación general (sujeta a las limitaciones de control termodinámico frente a cinético) en relación con la naturaleza de las especies químicas que pueden existir en condiciones acuosas. Para el Proceso de reducción 7.25, $E^\circ = 0$ V (por definición).

$$2H^+(aq, 1 \text{ mol dm}^{-3}) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g, 1 \text{ bar}) \quad (7.25)$$

Si la presión de H_2 se mantiene a 1 bar, la aplicación de la ecuación de Nernst (Ecuación 7.21) permite calcular E para un rango de valores de $[H^+]$. Para el agua neutra (pH 7), $E_{[H^+]=10^{-7}} = -0.41$ V y a pH 14, $E^\circ_{[OH^-]=1} = -0.83$ V. Que el agua (pH 7) o una base en disolución acuosa molar (pH 14) sea reducida por una especie presente en disolución o no, depende del potencial de reducción de dicha especie en relación con el del par $2H^+/H_2$. No hay que olvidar que se podría considerar la reducción de H_2O a H_2 como un proceso *competitivo* que podría tener lugar con preferencia a la reducción deseada. El potencial de −0.83 V para el electrodo $2H^+/H_2$ en álcali molar, tiene una importancia limitada aisladamente. A muchos sistemas M^{z+}/M que deberían reducir el agua en esas condiciones, se lo impide la formación de un recubrimiento de hidróxido u óxido hidratado. Otros, con menos poder reductor, llevan a cabo la reducción porque están modificados por la formación de complejos. Un ejemplo es la formación de $[Zn(OH)_4]^{2-}$ en disolución alcalina (Ecuación 7.26). El valor de $E^\circ = -0.76$ V para la semicélula Zn^{2+}/Zn (Tabla 7.1) se aplica *solo* a iones Zn^{2+} *hidratados*. Cuando están en forma del complejo hidroxo, estable $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $E^\circ_{[OH^-]=1} = -1.20$ V (Ecuación 7.27).

$$Zn^{2+}(aq) + 4[OH]^-(aq) \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}(aq) \quad (7.26)$$

$$[Zn(OH)_4]^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + 4[OH]^-(aq)$$

$$E^\circ_{[OH^-]=1} = -1.20 \text{ V} \quad (7.27)$$

Consideremos ahora la reducción de O_2 a H_2O o la oxidación de H_2O a O_2 por una especie presente en la célula. La Ecuación 7.28 da la semirreacción relevante.

$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l) \qquad E^\circ = +1.23 \text{ V} \quad (7.28)$$

Para 1 bar de presión de O_2 a 298 K, al aplicar la ecuación de Nernst se ve que el potencial de la semicélula es +0.82 V en agua neutra y +0.40 V en disolución alcalina molar. Así, desde un punto de vista termodinámico, O_2 en presencia de agua debería oxidar cualquier sistema con un potencial de reducción menos positivo que +1.23 V a pH 0 (es decir, $[H^+] = 1$ mol dm^{-3}), +0.82 V a pH 7 y +0.40 V a pH 14. Por el contrario, cualquier sistema con un potencial de semicélula más positivo que +1.23 V debería, a pH 0, oxidar agua a O_2 y así sucesivamente.

Nunca podremos insistir lo suficiente en el cuidado que se debe tener al considerar estos procesos. De la misma manera que los potenciales de semicélula de los procesos de reducción considerados anteriormente varían según las condiciones experimentales, también lo hacen los potenciales de reducción de otros electrodos. Resulta esencial tener esto en cuenta al utilizar las tablas con valores de E°, que son adecuados *solo* en *condiciones estándar*.

Ejemplo resuelto 7.4 Oxidación de iones Cr^{2+} en disolución acuosa ácida, libre de O_2

Explicar por qué en disolución acuosa ácida los iones Cr^{2+} liberan H_2 de la disolución (suponer condiciones estándar). ¿Qué efecto tendrá elevar el pH de la disolución?

En primer lugar se escriben las semirreacciones relevantes para esta cuestión:

$$Cr^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}(aq) \qquad E^\circ = -0.41 \text{ V}$$
$$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \qquad E^\circ = 0 \text{ V}$$

Tendrá lugar la siguiente reacción redox:

$$2Cr^{2+}(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + H_2(g)$$

Para comprobar si es factible termodinámicamente, se calcula ΔG°.

$$E^\circ_{cel} = 0 - (-0.41) = 0.41 \text{ V}$$

A 298 K:

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ_{cel}$$
$$= -(2 \times 96\,485 \times 0.41)$$
$$= -79.1 \times 10^3 \text{ J por mol de reacción}$$
$$= -79.1 \text{ kJ por mol de reacción}$$

Por tanto, la reacción es termodinámicamente favorable lo que indica que los iones Cr^{2+} no son estables en disolución acuosa ácida (1 M). [Nota: de hecho, esta reacción se ve afectada por factores cinéticos y es bastante lenta.]

Elevar el pH de la disolución disminuye la concentración de los iones H^+. Consideremos (arbitrariamente) un valor de pH 3.0 y una relación $[Cr^{3+}]:[Cr^{2+}]$ que permanece igual a 1. El electrodo $2H^+/H_2$ tiene ahora un nuevo potencial de reducción.

$$E = E^\circ - \left\{\frac{RT}{zF} \times \left(\ln\frac{1}{[H^+]^2}\right)\right\}$$
$$= 0 - \left\{\frac{8.314 \times 298}{2 \times 96\,485} \times \left(\ln\frac{1}{(1 \times 10^{-3})^2}\right)\right\}$$
$$= -0.18 \text{ V}$$

A continuación debemos considerar la siguiente combinación de semicélulas, suponiendo que Cr^{3+}/Cr^{2+} todavía está en condiciones estándar:

$$Cr^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}(aq) \qquad E^\circ = -0.41 \text{ V}$$
$$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \qquad E = -0.18 \text{ V}$$
$$E_{cel} = (-0.18) - (-0.41) = 0.23 \text{ V}$$

A 298 K:

$$\Delta G = -zFE_{cel}$$
$$= (2 \times 96\,485 \times 0.23)$$
$$= -44.4 \times 10^3 \text{ J por mol de reacción}$$
$$= -44.4 \text{ kJ por mol de reacción}$$

Así, aunque la reacción todavía tiene un valor negativo de ΔG, el aumento de pH ha hecho que la oxidación de Cr^{2+} esté menos favorecida termodinámicamente.

[Nota: el pH juega otro papel importante: a valores de pH solo unas pocas unidades por encima de cero, va a tener lugar la precipitación de hidróxidos (especialmente de Cr^{3+})].

Ejercicios de autoevaluación

1. Calcular E para la reducción de H^+ a H_2 a pH 2.0. ¿Por qué no es E°? [*Respuesta* −0.12 V]
2. Para la semicélula: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ $E^\circ = +1.23$ V. Obtener una relación para mostrar cómo depende E del pH a 298 K y $P(O_2) = 1$ bar. De ahí, demostrar que a pH 14 $E = +0.41$ V.
3. Calcular $\Delta G(298 \text{ K})$ para la reacción:

$$2Cr^{2+}(aq) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + H_2(g)$$

en una disolución a pH 2.5 y en la cual $[Cr^{2+}] = [Cr^{3+}] = 1$ mol dm^{-3}. ($E^\circ_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} = -0.41$ V). [*Respuesta* −50.2 kJ mol^{-1}]

7.3 Efecto de la formación de complejos o de la precipitación en los potenciales de reducción M^{z+}/M

En la sección anterior vimos que, en presencia de $[OH]^-$, el potencial para la reducción de Zn^{2+} a Zn es muy diferente al del Zn^{2+} hidratado. En esta sección vamos a ampliar esta discusión estudiando cómo pueden ser estabilizados los iones metálicos con respecto a la reducción, mediante la formación de un precipitado o un complejo de coordinación.

Semicélulas en las que intervienen haluros de plata

En condiciones estándar, los iones Ag^+ se reducen a Ag (Ecuación 7.29) pero si la concentración de Ag^+ baja, la aplicación de la ecuación de Nernst muestra que el potencial de reducción se hace menos positivo (es decir, ΔG es menos negativa). Como consecuencia, la reducción de Ag^+ a Ag se hace menos fácil. En otras palabras, Ag^+ se ha estabilizado con respecto a la reducción (*véase* al final del capítulo).

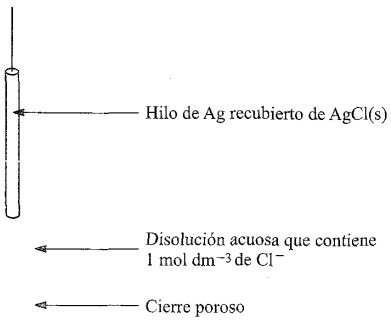
$$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^\circ = +0.80 \text{ V} \qquad (7.29)$$
$$\Delta G^\circ = -77.2 \text{ kJ por mol de plata}$$

En la práctica, una concentración de iones Ag^+ más baja puede lograrse diluyendo la disolución acuosa, pero también se puede ocasionar eliminando iones Ag^+ de la disolución mediante la formación de un complejo estable o por precipitación de una sal moderadamente soluble (*véase*). Consideremos la formación de AgCl (Ecuación 7.30) para la cual $K_{ps} = 1.77 \times 10^{-10}$. Puede obtenerse ΔG° utilizando la Ecuación 7.10.

APLICACIONES

Cuadro 7.2 Electrodos de referencia

La Ecuación 7.31 muestra la reacción de reducción que tiene lugar en el *electrodo cloruro de plata/plata*, que se escribe como $Cl^-(aq)|AgCl|Ag$ (cada línea vertical denota un límite de fase). Este es un ejemplo de una semicélula que se construye por recubrimiento de un hilo de metal M con una sal sólida (MX) y sumergiendo este electrodo en una disolución acuosa que contiene iones X^-; $[X^-]$ para actividad unidad ≈ 1 mol dm^{-3} para el electrodo estándar.



Este electrodo ($E^\circ = +0.222$ V) se utiliza como electrodo de referencia siendo mucho más cómodo de manejar en el laboratorio que el electrodo estándar de hidrógeno; ¡un electrodo que requiere una bala de H_2 a 1 bar de presión no es ideal para el trabajo experimental de rutina! Otros potenciales de reducción pueden ser citados *en relación con el electrodo de cloruro de plata/plata* y esto proporciona una escala de valores relativos en la cual se establece que el potencial de reducción estándar para el electrodo de referencia es 0 V.

Otro electrodo de referencia que se construye de forma análoga es el *electrodo de calomelanos*, $2Cl^-(aq)|Hg_2Cl_2|2Hg$. La reacción de semicélula es:

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-(aq) \qquad E^\circ = +0.268 \text{ V}$$

El valor E° se refiere a las condiciones estándar. Si el electrodo de calomelanos se construye utilizando una disolución KCl 1 M, el potencial de célula, E, es +0.273 V a 298K. En un *electrodo de calomelanos saturado* (*ECS*), el par Hg_2Cl_2/Hg está en contacto con una disolución acuosa saturada de KCl y para esta célula a 298 K, $E = +0.242$ V. Los potenciales de reducción medidos «con respecto a ECS = 0 V» están por lo tanto en una escala relativa con este electrodo de referencia fijado en 0 V. Los valores pueden corregirse para que estén en relación con el electrodo estándar de hidrógeno, sumando 0.242 V. Por ejemplo, $E^\circ_{Ag^+/Ag} = +0.568$ V con respecto al ECS o $E^\circ_{Ag^+/Ag} = +0.800$ V con respecto al electrodo estándar de hidrógeno. Desde luego, el diseño del electrodo de calomelanos saturado no es tan sencillo como el del electrodo $Cl^-(aq)|AgCl|Ag$. El mercurio es líquido a 298 K y el contacto con un circuito eléctrico se hace por medio de un hilo de Pt que se sumerge en el Hg líquido, rodeado a su vez por un recubrimiento de cloruro de Hg(I) (calomelanos). Para asegurar que la disolución acuosa de KCl permanece saturada, hay un exceso de cristales de KCl presente.

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad (7.30)$$

$$\Delta G^\circ = +55.6 \text{ kJ por mol de AgCl}$$

La reducción de Ag(I) cuando está en forma de AgCl sólido ocurre según la Reacción 7.31 y la relación entre los Equilibrios 7.29-7.31 permite obtener, por diferencia, ΔG° para la Reacción 7.31. Esto conduce a un valor de $E^\circ = +0.22$ V para esta semicélula (*véase*).

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(aq) \qquad (7.31)$$

$$\Delta G^\circ = -21.6 \text{ kJ por mol de AgCl}$$

La diferencia en los valores de E° para las Semirreacciones 7.29 y 7.31 indica que no es tan fácil reducir Ag(I) en forma de AgCl sólido que como Ag^+ hidratado.

El yoduro de plata ($K_{ps} = 8.51 \times 10^{-17}$) es menos soluble que AgCl en disolución acuosa y por tanto la reducción de Ag(I) en forma de AgI sólido es termodinámicamente menos favorable que la reducción de AgCl (*véase* al final del capítulo). Sin embargo, AgI es mucho más soluble en KI acuoso de lo que AgCl lo es en disolución acuosa de KCl. La especie presente en la disolución de yoduro es el complejo $[AgI_3]^{2-}$ cuya constante de estabilidad global (*véase*) es $\approx 10^{14}$ (Ecuación 7.32). Siguiendo un procedimiento similar al anterior, podemos utilizar este valor para determinar que la semicélula correspondiente al Proceso de reducción 7.33 tiene un valor de $E^\circ = -0.03$ V.

$$Ag^+(aq) + 3I^-(aq) \rightleftharpoons [AgI_3]^{2-}(aq) \qquad \beta_3 \approx 10^{14} \qquad (7.32)$$

$$[AgI_3]^{2-}(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 3I^-(aq)$$

$$E^\circ = -0.03 \text{ V} \qquad (7.33)$$

De nuevo, Ag(I) se ha estabilizado con respecto a la reducción, pero en este caso en una mayor extensión: el valor de E° indica que Ag en presencia de $[AgI_3]^{2-}$ e I^- (ambos 1 mol dm^{-3}) es un agente reductor tan fuerte como H_2 en presencia de H^+ (en condiciones estándar).

Modificación de la estabilidad relativa de los diferentes estados de oxidación de un metal

De la misma manera que podemos «afinar» el poder reductor de Ag manipulando las especies en disolución o los precipitados presentes, también podemos alterar la estabilidad relativa de dos estados de oxidación de un metal, pues los dos E° están sujetos a eliminación por precipitación o formación de un complejo. Como ejemplo consideremos el par Mn^{3+}/Mn^{2+} para el cual la Ecuación 7.34 es adecuada para especies aqua.

$$Mn^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) \qquad E^\circ = +1.54 \text{ V} \qquad (7.34)$$

APLICACIONES

Cuadro 7.3 Estructuras de acero submarinas: ánodos de sacrificio y protección catódica

En el Capítulo 5, tratamos de los aspectos estructurales e industriales del acero y del hecho de que el acero galvanizado posee un recubrimiento protector de Zn. Los usos del acero recubierto de Zn incluyen cascos de barcos, tuberías submarinas y plataformas petrolíferas, es decir, estructuras que están en contacto con agua de mar. En presencia de H_2O, O_2 y un electrolito (por ejemplo, agua de mar), el acero está sometido a corrosión. Siempre existe la posibilidad de que el acero recubierto se raye y que esta imperfección de la superficie permita que se produzca la oxidación del hierro que hay debajo. El recubrimiento de Zn, sin embargo, se comporta como un *ánodo de sacrificio*. El proceso real de corrosión no es sencillo, pero puede resumirse de la manera siguiente:

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E^\circ = -0.76 \text{ V}$$

$$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s) \qquad E^\circ = -0.44 \text{ V}$$

$$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4[OH]^-(aq)$$

$$E_{[OH^-]=10^{-7}} = +0.82 \text{ V}$$

En ausencia de Zn, el Fe se oxida y precipita en forma de $Fe(OH)_2$. Si hay suficiente O_2, la oxidación adicional tiene como resultado la formación del familiar $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ marrón rojizo («color de herrumbre») (*véase* **Sección 21.9**). Para el acero recubierto de Zn, un rasguño en la superficie de Zn significa que la oxidación de Zn o Fe es un proceso competitivo. La determinación de ΔG° para los posibles procesos redox muestra que la oxidación del Zn es termodinámicamente más favorable que la del Fe y por tanto la corrosión (herrumbre) del acero está inhibida. Además, los iones Zn^{2+} precipitan como $Zn(OH)_2$ ($K_{ps} = 7 \times 10^{-17}$) formando un depósito alrededor de la zona rayada y proporcionando una protección adicional al acero.

Mientras que la oxidación anódica del recubrimiento de zinc da algo de protección a las estructuras de acero, los problemas que acarrea la oxidación del acero que está en contacto prolongado con agua de mar son graves. Una medida de protección satisfactoria consiste en unir bloques metálicos, por ejemplo, a tuberías submarinas eligiendo el metal de manera que funcione como ánodo en una célula electroquímica en la cual el agua de mar es el electrolito y el Fe de la tubería necesariamente tiene que ser el cátodo. Este método de protección (conocido como *protección catódica*) es algo diferente al recubrimiento de zinc que actúa como ánodo de sacrificio. Los bloques de metal son por lo general de Mg o Zn y se corroen poco a poco al ir produciéndose la oxidación anódica; el hierro nunca puede funcionar como ánodo (y por tanto no se corroerá), siempre que los bloques de metal sean renovados regularmente.

En disolución alcalina, ambos iones metálicos están precipitados, pero Mn(III) mucho más completamente que Mn(II) ya que los valores de K_{ps} para $Mn(OH)_3$ y $Mn(OH)_2$ son $\approx 10^{-36}$ y $\approx 2 \times 10^{-13}$, respectivamente. La precipitación tiene el efecto de cambiar de forma significativa el potencial de semicélula para la reducción de Mn(III). En disoluciones para las cuales $[OH^-] = 1$ mol dm^{-3}, Mn(III) está estabilizado con respecto a la reducción a Mn(II) como ilustra el valor de $E^\circ_{[OH^-]=1}$ para la Ecuación 7.35.

$$Mn(OH)_3(s) + e^- \rightleftharpoons Mn(OH)_2(s) + [OH]^-(aq)$$

$$E^\circ_{[OH^-]=1} = +0.15 \text{ V} \qquad (7.35)$$

Ejemplo resuelto 7.5 Oxidación de Mn(II) a Mn(III)

Utilizando los datos de la Tabla 7.2 y la Tabla 7.3, explique por qué Mn(II) no es oxidado por el O_2 en disoluciones a pH 0 pero sí es oxidado por el O_2 en disoluciones en las cuales $[OH^-] = 1$ mol dm^{-3}.

En primer lugar, se obtienen las semiecuaciones relevantes para esta cuestión; obsérvese que pH 0 corresponde a las condiciones estándar, en las cuales $[H^+] = 1$ mol dm^{-3}.

$$Mn(OH)_3(s) + e^- \rightleftharpoons Mn(OH)_2(s) + [OH]^-(aq)$$

$$E^\circ_{[OH^-]=1} = +0.18 \text{ V}$$

$$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4[OH]^-(aq)$$

$$E^\circ_{[OH^-]=1} = +0.40 \text{ V}$$

$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l) \qquad E^\circ = +1.23 \text{ V}$$

$$Mn^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) \qquad E^\circ = +1.54 \text{ V}$$

A partir de esta tabla de potenciales de reducción (ordenados con el valor más positivo al final de la tabla), podemos ver que $Mn^{3+}(aq)$ es el agente oxidante más fuerte de las especies incluidas. Así, en condiciones ácidas (pH 0), O_2 no puede oxidar a $Mn^{2+}(aq)$.

En medio básico con $[OH^-] = 1$ mol dm^{-3}, O_2 puede oxidar a $Mn(OH)_2$:

$$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4Mn(OH)_2(s) \rightleftharpoons 4Mn(OH)_3(s)$$

$$E^\circ_{cel} = 0.40 - 0.18$$

$$= 0.22 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ_{cel}$$

$$= -(4 \times 96\,485 \times 0.22)$$

$$= -84\,907 \text{ J por mol de reacción}$$

$$\approx -85 \text{ kJ por mol de reacción}$$

o

$$\approx -21 \text{ kJ por mol de } Mn(OH)_2$$

El valor grande, negativo de ΔG° indica que la oxidación de $Mn(OH)_2$ está favorecida termodinámicamente.

Ejercicios de autoevaluación

1. ¿Por qué se utiliza la notación $E^\circ_{[OH^-]=1}$ en vez de E° para los dos primeros equilibrios de la lista anterior?
[*Respuesta véase* Cuadro 7.1]

2. Para la reacción:

$$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4Mn(OH)_2(s) \rightleftharpoons 4Mn(OH)_3(s)$$

con $[OH^-] = 1$ mol dm^{-3}, $\Delta G^\circ = -21.2$ kJ por mol de $Mn(OH)_2$. Obtener E°_{cel} para la reacción mostrada en la ecuación. [*Respuesta* 0.22 V]

3. Calcular $\Delta G^\circ(298\ K)$ por mol de Mn^{3+} para la reacción:

$$4Mn^{3+}(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow 4Mn^{2+}(aq) + O_2(g) + 4H^+(aq)$$

[*Respuesta* -30 kJ mol^{-1}]

4. Utilizando los datos del ejemplo resuelto, comentar brevemente cómo depende del pH la estabilidad de Mn(II) en disolución acuosa.

La mayor parte de los metales del bloque *d* se parecen al Mn en el que los estados de oxidación más elevados son más estables (con respecto a la reducción) en disolución alcalina que en ácida. Esto se desprende del hecho de que el hidróxido del metal en su estado de oxidación más elevado es mucho menos soluble que el hidróxido del metal en su estado de oxidación más bajo.

Se aplican principios análogos cuando los iones del metal en diferentes estados de oxidación forman complejos con el mismo ligando; normalmente, el ion metálico en el estado de oxidación más elevado está más estabilizado que el de estado de oxidación más bajo. Las Ecuaciones 7.36 y 7.37 muestran la reducción de los complejos hexaaquo y hexaamino de Co(III); hay que recordar que $M^{z+}(aq)$ representa $[M(H_2O)_n]^{z+}$ (*véase*).

$$Co^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}(aq) \qquad E^\circ = +1.92\ V \quad (7.36)$$

$$[Co(NH_3)_6]^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}(aq)$$
$$E^\circ = +0.11\ V \quad (7.37)$$

Se deduce de estos datos que la constante de formación global para $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ es $\approx 10^{30}$ veces mayor que para $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ tal como se demuestra a continuación:

Supongamos que la constante de formación para $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ es β_6 y la constante de formación para $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ es β'_6. Se puede establecer un ciclo termoquímico para relacionar $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, donde ΔG°_1 y ΔG°_2 se refieren a la formación de complejos y ΔG°_3 y ΔG°_4 se refieren a reacciones redox.

$$\begin{array}{ccc} [Co(H_2O)_6]^{3+}(aq) + 6NH_3(aq) & \xrightarrow{\Delta G^\circ_1} & [Co(NH_3)_6]^{3+}(aq) + 6H_2O(l) \\ \Delta G^\circ_3 \downarrow & & \downarrow \Delta G^\circ_4 \\ [Co(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 6NH_3(aq) & \xrightarrow{\Delta G^\circ_2} & [Co(NH_3)_6]^{2+}(aq) + 6H_2O(l) \end{array}$$

A partir de los potenciales de reducción dados en las Ecuaciones 7.36 y 7.37:

$$\Delta G^\circ_3 = -zFE^\circ$$
$$= -(1 \times 96\,485 \times 1.92 \times 10^{-3})$$
$$= -185\ kJ\ mol^{-1}$$
$$\Delta G^\circ_4 = -zFE^\circ$$
$$= -(1 \times 96\,485 \times 0.11 \times 10^{-3})$$
$$= -11\ kJ\ mol^{-1}$$

Por la Ley de Hess:

$$\Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_4 = \Delta G^\circ_2 + \Delta G^\circ_3$$
$$\Delta G^\circ_1 - 11 = \Delta G^\circ_2 - 185$$
$$\Delta G^\circ_1 - \Delta G^\circ_2 = -174\ kJ\ mol^{-1}$$
$$-RT\ln\beta_6 - (-RT\ln\beta'_6) = -174$$
$$-\ln\beta_6 - \ln\beta'_6 = -\frac{174}{RT}$$
$$-\ln\frac{\beta_6}{\beta'_6} = -\frac{174}{RT} = -\frac{174}{8.314 \times 10^{-3} \times 298}$$
$$= -70.2$$
$$\ln\frac{\beta_6}{\beta'_6} = 70.2$$
$$\frac{\beta_6}{\beta'_6} = e^{70.2} = 3.1 \times 10^{30}$$

Una comparación similar puede realizarse para la reducción del ion hexaaquo del Fe^{3+} y del ciano complejo (Ecuaciones 7.38 y 7.39) que lleva a la conclusión de que la constante de formación global para $[Fe(CN)_6]^{3-}$ es $\approx 10^7$ veces mayor que la de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (*véase* al final del capítulo).

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) \qquad E^\circ = +0.77\ V \quad (7.38)$$

$$[Fe(CN_6]^{3-}(aq) + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}(aq)$$
$$E^\circ = +0.36\ V \quad (7.39)$$

Algunos ligandos orgánicos, en particular 1,10-fenantrolina y 2,2′-bipiridina (Tabla 6.7), estabilizan el *más bajo* de los dos estados de oxidación de un metal. Esto queda patente en los valores de E° para las semirreacciones adecuadas en la Tabla 7.1. Esta observación está asociada con la capacidad de los ligandos phen y bpy para aceptar electrones.[†] Los complejos de hierro(II) de bpy y phen se utilizan como indicadores en reacciones redox. Por ejemplo, en una valoración redox de Fe^{2+} con oxidantes fuertes, todas las especies $Fe^{2+}(aq)$ se oxidan antes que $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ o $[Fe(phen)_3]^{2+}$. Los cambios de color asociados son de rojo a azul claro para $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ a $[Fe(bpy)_3]^{3+}$ y de rojo-anaranjado a azul para $[Fe(phen)_3]^{2+}$ a $[Fe(phen)_3]^{3+}$.

[†] Para una discusión completa, *véase*: M. Gerloch and E. C. Constable (1994) *Transition Metal Chemistry: The Valence Shell in d-Block Chemistry*, VCH, Weinheim, p. 176-178.

7.4 Reacciones de desproporción

Desproporción

Algunas reacciones redox implican *desproporción* (*véase*), por ejemplo, las Reacciones 7.40 y 7.41.

$$2Cu^+(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad (7.40)$$

(reducción)

$$3[MnO_4]^{2-}(aq) + 4H^+(aq) \rightleftharpoons 2[MnO_4]^-(aq) + MnO_2(s) + 2H_2O(l) \qquad (7.41)$$

(reducción)

La Reacción 7.40 tiene lugar cuando se añade Cu_2SO_4 (preparado por reacción de Cu_2O y sulfato de dimetilo) al agua, mientras que la Reacción 7.41 ocurre al añadir ácido a una disolución de K_2MnO_4. Las constantes de equilibrio para tales reacciones de desproporción pueden calcularse a partir de potenciales de reducción, como en el Ejemplo resuelto 7.6.

Ejemplo resuelto 7.6 Desproporción de cobre(II)

Utilizando los datos adecuados de la Tabla 7.1, determinar K (a 298 K) para el equilibrio:

$$2Cu^+(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Tres pares redox de la Tabla 7.1 incluyen Cu(I), Cu(II) y Cu metal:

(1) $Cu^{2+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu^+(aq)$ $\quad E^o = +0.15$ V

(2) $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ $\quad E^o = +0.34$ V

(3) $Cu^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ $\quad E^o = +0.52$ V

La desproporción de Cu(I) es el resultado de combinar las semirreacciones (1) y (3). Así:

$$E^o_{cel} = 0.52 - 0.15$$
$$= 0.37 \text{ V}$$
$$\Delta G^o = -zFE^o_{cel}$$
$$= -(1 \times 96\,485 \times 0.37 \times 10^{-3})$$
$$= -35.7 \text{ kJ por mol de reacción}$$
$$\ln K = -\frac{\Delta G^o}{RT}$$
$$= \frac{35.7}{8.314 \times 10^{-3} \times 298}$$
$$K = 1.81 \times 10^6$$

El valor obtenido indica que la desproporción es termodinámicamente favorable.

Ejercicios de autoevaluación

1. Para la desproporción de Cu(I) a Cu y Cu(II), K(298 K) $= 1.81 \times 10^6$. Calcular ΔG^o para la reacción, por mol de Cu(I). [*Respuesta* -17.8 kJ mol^{-1}]

2. Considerando los pares redox del Apéndice 11 que contienen Cr^{2+}, Cr^{+3} y Cr metal, confirmar que Cr^{2+} *no* se va a desproporcionar a Cr y Cr^{3+}.

3. Utilizando datos del Apéndice 11, demostrar que H_2O_2 es inestable con respecto a la desproporción a O_2 y H_2O. Calcular ΔG^o (298 K) para la desproporción de 1 mol de H_2O_2. [*Respuesta* -104 kJ mol^{-1}]

Estabilización de especies frente a la desproporción

Las especies que son inestables con respecto a la desproporción, tales como Cu^+ en disolución acuosa, pueden ser estabilizadas en condiciones adecuadas. Por ejemplo, Cu^+ puede estabilizarse por precipitación en forma de una sal moderadamente soluble como CuCl ($K_{ps} = 1.72 \times 10^{-7}$) o mediante la formación en disolución de un ion complejo como $[Cu(CN)_4]^{3-}$. En el caso de $[MnO_4]^{2-}$ (Ecuación 7.41), todo lo que se necesita es hacer la disolución alcalina para eliminar los iones H^+ implicados en provocar la desproporción.

7.5 Diagramas de potencial

Para un elemento que presente varios estados de oxidación diferentes en disolución acuosa, se deben considerar varias semirreacciones diferentes para obtener una clara representación de su química en disolución. Consideremos el manganeso como ejemplo; las especies en disolución acuosa pueden contener manganeso en estados de oxidación que van de Mn(II) a Mn(VII); las Ecuaciones 7.42-7.46 dan las semirreacciones para las cuales pueden determinarse experimentalmente los potenciales de reducción.

$$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s) \qquad E^o = -1.19 \text{ V} \qquad (7.42)$$

$$[MnO_4]^-(aq) + e^- \rightleftharpoons [MnO_4]^{2-}(aq) \qquad E^o = +0.56 \text{ V} \qquad (7.43)$$

$$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2H_2O \qquad E^o = +1.23 \text{ V} \qquad (7.44)$$

$$[MnO_4]^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l) \qquad E^o = +1.51 \text{ V} \qquad (7.45)$$

$$Mn^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) \qquad E^o = +1.54 \text{ V} \qquad (7.46)$$

Estos potenciales pueden utilizarse para obtener los valores de E° para otras semirreacciones como la 7.47, teniendo cuidado de recordar que están implicados diferentes números de electrones en las diferentes etapas de reducción y, de este modo, calcular E° obteniendo primero los correspondientes valores de ΔG°.

$$[MnO_4]^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O(l)$$
$$E^\circ = +1.69\ V \qquad (7.47)$$

Ejercicio de autoevaluación

Confirmar que el valor de E° para la Semirreacción 7.47 puede obtenerse a partir de los valores de E° para las Semirreacciones 7.44 y 7.45, pero que el método de trabajo debe suponer la determinación de los valores de ΔG° para las reacciones.

Los potenciales de reducción estándar se tabulan a menudo como en el Apéndice 11, pero también resulta útil presentar los datos en forma de un *diagrama de potencial* (también conocido como diagrama de Latimer) o de un diagrama de Frost-Ebsworth (*véase*).

La Figura 7.2 da los diagramas de potencial para el Mn en condiciones de $[H^+] = 1$ mol dm^{-3} (pH 0) y $[OH^-] = 1$ mol dm^{-3} (pH 14). De izquierda a derecha, las especies están ordenadas según estado de oxidación decreciente de Mn. El ion $[MnO_4]^-$ (normalmente en forma de $KMnO_4$) es un agente oxidante común y las Ecuaciones 7.45 o 7.47 son las semirreacciones que normalmente se consideran adecuadas en disolución ácida. El diagrama de potencial (disolución ácida) muestra una especie intermedia de Mn(VI) entre $[MnO_4]^-$ y MnO_2. Sin embargo, los valores de E° muestran que el par $[MnO_4]^-/MnO_2$ es un oxidante más fuerte (ΔG° más negativa) que el par $[MnO_4]^-/[HMnO_4]^-$. Esto significa que $[HMnO_4]^-$ no se va a acumular durante la reducción de $[MnO_4]^-$ a MnO_2. Un modo alternativo de considerar la inestabilidad de $[HMnO_4]^-$ en disolución acuosa a pH 0 es observar en el diagrama de potencial que $[HMnO_4]^-$ es inestable con respecto a la desproporción (Ecuación 7.48).

$$3[HMnO_4]^-(aq) + H^+(aq) \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2[MnO_4]^-(aq) + 2H_2O(l) \qquad (7.48)$$

Se puede llegar a esta conclusión de la manera siguiente. A partir del diagrama de potencial de la Figura 7.2 se extraen las partes relevantes para la reducción y oxidación de $[HMnO_4]^-$ en disolución acuosa:

$$[MnO_4]^- \xrightarrow{+0.90} [HMnO_4]^- \xrightarrow{+2.10} MnO_2$$

Este diagrama corresponde a las dos semirreacciones:

$$[MnO_4]^-(aq) + H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons [HMnO_4]^-(aq)$$
$$E^\circ = +0.90\ V$$

$$[HMnO_4]^-(aq) + 3H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O(l)$$
$$E^\circ = +2.10\ V$$

Combinando estas dos semicélulas se obtiene la Reacción 7.48 para la cual $E^\circ_{cel} = 1.20$ V y ΔG° (298 K) $= -231$ kJ mol^{-1}. Esto indica que la Reacción 7.48 es espontánea. De forma análoga, a pH 0, Mn^{3+} es inestable con respecto a la desproporción a MnO_2 y Mn^{2+} (Ecuación 7.49).

$$2Mn^{3+}(aq) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + MnO_2(s) + 4H^+(aq) \qquad (7.49)$$

Vimos en la Sección 7.2 que el valor del potencial de reducción para una semirreacción depende de las condiciones de célula y, cuando en la semirreacción participan iones H^+ o $[OH]^-$, el potencial de reducción varía con el pH. Además, la magnitud de la variación depende del número de moles de H^+ o $[OH]^-$ por mol de reacción. De ahí se deduce que los diagramas de potencial de la Figura 7.2 son adecuados *solo* para los valores de pH estipulados; se necesita un nuevo diagrama de potencial para cada valor de pH y, por lo tanto, *se necesita precaución* al utilizar estos diagramas.

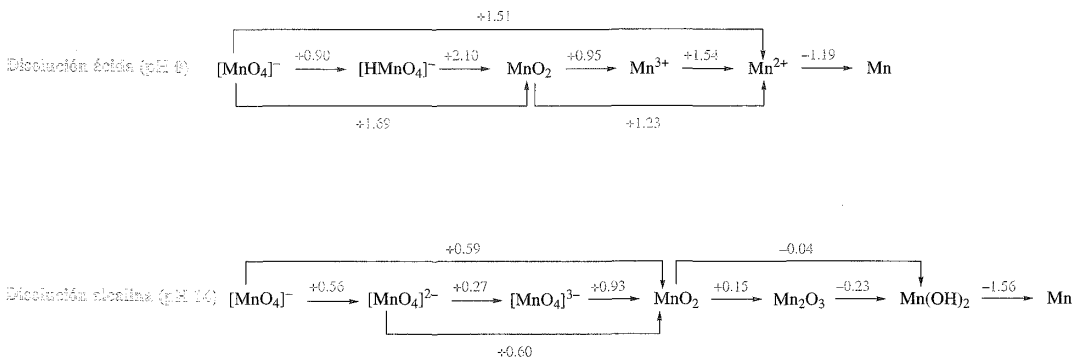
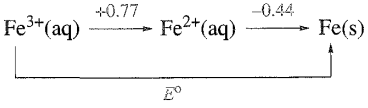


Fig. 7.2 Diagramas de potencial (diagramas de Latimer) para el manganeso en disolución acuosa a pH 0 (es decir, $[H^+] = 1$ mol dm^{-3}) y en disolución acuosa a pH 14. Para dichos diagramas es esencial especificar el pH y la razón es obvia si se comparan los dos diagramas.

Cuando se utilizan diagramas de potencial, es esencial recordar que el potencial de reducción para una etapa puede que *no* se obtenga simplemente sumando los potenciales de reducción para las etapas que contribuyen a la semirreacción redox deseada. Por ejemplo, en la Figura 7.2, para la reducción de $[MnO_4]^{2-}$ a MnO_2 en disolución alcalina, $E^\circ = +0.60$ V y esto *no* es la suma de los potenciales de reducción estándar para la reducción de $[MnO_4]^{2-}$ a $[MnO_4]^{3-}$ seguido de la reducción de $[MnO_4]^{3-}$ a MnO_2. Debe tenerse en cuenta el número de electrones transferidos en cada etapa. El modo más infalible de hacer esto es determinar los valores correspondientes de ΔG° para cada etapa, como se ilustra a continuación.

Ejemplo resuelto 7.7 Diagramas de potencial

El siguiente diagrama de potencial resume parte de la química redox del hierro en disolución acuosa. Calcular el valor de E° para la reducción de $Fe^{3+}(aq)$ a hierro metal.



Aunque hay atajos para este problema, el método más riguroso consiste en determinar ΔG° (298 K) para cada etapa.

Fe^{3+} a Fe^{2+} < es una reducción de un electrón.

$$\begin{aligned}\Delta G_1^\circ &= -zFE^\circ \\ &= -[1 \times 96\,485 \times 10^{-3} \times 0.77] \\ &= -74.3 \text{ kJ por mol de } Fe^{3+}\end{aligned}$$

Fe^{2+} a Fe es una reducción de dos electrones.

$$\begin{aligned}\Delta G_2^\circ &= -zFE^\circ \\ &= -[2 \times 96\,485 \times 10^{-3} \times (-0.44] \\ &= +84.9 \text{ kJ por mol de } Fe^{3+}\end{aligned}$$

A continuación, se obtiene ΔG° para la reducción de Fe^{3+} a Fe:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ \\ &= -74.3 + 84.9 \\ &= +10.6 \text{ kJ por mol de } Fe^{3+}\end{aligned}$$

Fe^{3+} a Fe es una reducción de tres electrones; el potencial de reducción estándar para el proceso se obtiene a partir del valor correspondiente de ΔG°:

$$\begin{aligned}E^\circ &= -\frac{\Delta G^\circ}{zF} \\ &= -\frac{10.6}{3 \times 96\,485 \times 10^{-3}} \\ &= -0.04 \text{ V}\end{aligned}$$

Ejercicios de autoevaluación

1. Aunque el método proporcionado aquí es probablemente el modo «más seguro» de realizar el cálculo, la sustitución del valor para la constante de Faraday puede de hecho ser excluido. ¿Por qué?
2. Construir un diagrama de potencial para la reducción de Cr^{3+} a Cr^{2+} en disolución acuosa, seguida de reducción a Cr. Los valores de E° para los pares Cr^{3+}/Cr^{2+} y Cr^{2+}/Cr son -0.41 y -0.91 V, respectivamente. Calcular E° para el par Cr^{3+}/Cr. [*Respuesta* -0.74 V]
3. Construir un diagrama de potencial (a pH 0) para la reducción de HNO_2 acuoso a NO y después a N_2O dado que E° para los pares HNO_2/NO y NO/N_2O son $+0.98$ y $+1.59$ V, respectivamente. Calcular E° para la siguiente semirreacción:

$$2HNO_2(aq) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons N_2O(g) + 3H_2O(l)$$

[*Respuesta* $+1.29$ V]

7.6 Diagramas de Frost-Ebsworth

Diagramas de Frost-Ebsworth y su relación con los diagramas de potencial

Los diagramas de Frost-Ebsworth[†] representan el método gráfico más común de resumir las relaciones redox para especies que contienen un elemento determinado en diferentes estados de oxidación. En un diagrama de Frost-Ebsworth, se representan los valores de $-\Delta G^\circ$ o, más comúnmente, $-\Delta G^\circ/F$ para la formación de M(N) a partir de M(0), donde N es el estado de oxidación, frente a N creciente. A partir de la relación:

$$\Delta G^\circ = zFE^\circ$$

se deduce que $-\Delta G^\circ/F = zE^\circ$ y, por tanto, un diagrama de Frost-Ebsworth puede representarse de igual modo como una gráfica de zE° frente al estado de oxidación. La Figura 7.3a muestra el diagrama de Frost-Ebsworth para el manganeso en disolución acuosa con $[H^+] = 1$ mol dm^{-3}. Este diagrama puede construirse a partir del correspondiente diagrama de potencial de la Figura 7.2 de la manera siguiente:

- Para Mn en estado estándar, $\Delta G^\circ = 0$.
- Para Mn(II), la especie relevante es $Mn^{2+}(aq)$. E° para el par Mn^{2+}/Mn es -1.19 V. Para la reducción de $Mn^{2+}(aq)$ a Mn(s):

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ = -2 \times F \times (-1.19) = +2.38F$$

$$-\frac{\Delta G^\circ}{F} = -2.38 \text{ V}$$

- Para Mn(III), la especie relevante es $Mn^{3+}(aq)$. E° para el par Mn^{3+}/Mn^{2+} es $+1.54$ V. Para la reducción de $Mn^{3+}(aq)$ a $Mn^{2+}(aq)$:

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ = -1 \times F \times 1.54 = -1.54F$$

[†] A. A. Frost (1951) *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, p. 2680; E. A. V. Ebsworth (1964) *Education in Chemistry*, vol. 1, p. 123.

Para $Mn^{3+}(aq)$ en relación a Mn(0):

$$-\frac{\Delta G^\circ}{F} = -(-1.54 + 2.38) = -0.84 \text{ V}$$

○ Para Mn(IV), la especie relevante es $MnO_2(s)$. E° para el par MnO_2/Mn^{3+} es $+0.95$ V. Para la reducción de $MnO_2(s)$ a $Mn^{3+}(aq)$:

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ = -1 \times F \times 0.95 = -0.95F$$

Para $MnO_2(s)$ en relación a Mn(0):

$$-\frac{\Delta G^\circ}{F} = -(-0.95 - 1.54 + 2.38) = +0.11 \text{ V}$$

De manera análoga, puede demostrarse que los valores de $-\Delta G^\circ/F$ para $[HMnO_4]^-$ y $[MnO_4]^-$ son $+4.31$ y 5.21 V, respectivamente.

Cuando hay implicados estados de oxidación negativos, debe tenerse cuidado al representar los valores adecuados de $-\Delta G^\circ/F$. Todos los puntos en un diagrama de Frost-Ebsworth se refieren a la estabilidad en relación a $-\Delta G^\circ/F = 0$ para el estado de oxidación cero del elemento. Así, por ejemplo, comenzando por $E^\circ = +1.09$ V para el par $\frac{1}{2}Br_2/Br^-$, se calcula un valor de $-\Delta G^\circ/F = +1.09$ V para la reducción de $\frac{1}{2}Br_2$ a Br^-. Para un diagrama de Frost-Ebsworth, se necesita un valor de $-\Delta G^\circ/F$ que corresponda al proceso $Br^- \rightarrow \frac{1}{2}Br_2 + e^-$ y por tanto el valor apropiado de $-\Delta G^\circ/F$ es -1.09 V. Este concepto se examina más en el Problema 7.22 al final del capítulo.

Interpretación de los diagramas de Frost-Ebsworth

Antes de mirar la Figura 7.3a con detalle, hay que observar algunos puntos importantes sobre los diagramas de Frost-Ebsworth. En primer lugar, la Figura 7.3a y diagramas similares en este libro *se refieren específicamente a una disolución acuosa a pH 0.* Para otras condiciones tales como disolución alcalina, debe construirse un nuevo diagrama para *cada* valor de pH utilizando potenciales de reducción relevantes. En segundo lugar, en los diagramas de Frost-Ebsworth de este libro, los estados de oxidación están dispuestos según orden *creciente* de izquierda a derecha. Sin embargo, algunos libros de texto representan los diagramas de Frost-Ebsworth en la dirección opuesta y debe tenerse cuidado al comparar diagramas provenientes de diferentes fuentes de datos. En tercer lugar, es normal conectar puntos vecinos de manera que el diagrama de Frost-Ebsworth aparezca como un trazado de secciones lineales. No obstante, cada punto representa una especie química y se puede considerar la relación entre *cualquier par* de puntos, no simplemente especies vecinas. Para terminar, un gráfico de Frost-Ebsworth proporciona información acerca de la estabilidad *termodinámica* relativa de diferentes especies; no dice nada sobre su estabilidad cinética.

Vamos a utilizar ahora la Figura 7.3a para investigar la estabilidad termodinámica relativa de diferentes especies que contienen manganeso, en disolución acuosa con $[H^+] = 1$ mol dm^{-3}.

○ El punto más bajo de la Figura 7.3a representa el estado de oxidación más estable del Mn en disolución acuosa a pH 0, es decir, Mn(II).

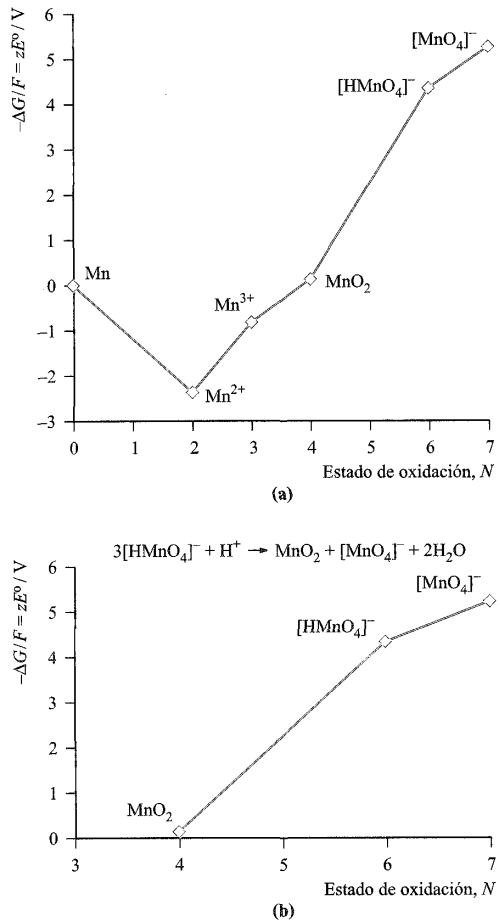


Fig. 7.3 Diagrama de Frost-Ebsworth para el manganeso en disolución acuosa a pH 0, es decir, $[H^+] = 1$ mol dm^{-3}.

○ Un movimiento *hacia abajo* en el gráfico representa un proceso termodinámicamente favorecido, por ejemplo, a pH 0, $[MnO_4]^-$ es termodinámicamente inestable en relación a todas las demás especies de la Figura 7.3a.

○ Una especie hacia la parte superior derecha del diagrama es oxidante, por ejemplo $[MnO_4]^-$ es un oxidante fuerte, más fuerte que $[HMnO_4]^-$.

○ A partir de la pendiente de cualquier línea dibujada entre dos puntos del gráfico, puede obtenerse E° para el correspondiente par redox. Por ejemplo, la línea entre los puntos para Mn^{2+} y Mn(0) corresponde al proceso de reducción:

$$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$$

y E° para esta semirreacción se obtiene de la manera siguiente:

$$E^\circ = \frac{\text{Pendiente de la línea}}{\text{Número de electrones transferidos}} = \frac{-2.38}{2} = -1.19 \text{ V}$$

Una *pendiente positiva* entre dos puntos indica que E° para el correspondiente proceso de reducción es positivo y una *pen-*

diente negativa indica que E° para el proceso de reducción es negativo.

- Cualquier estado representado en un punto «convexo» es termodinámicamente inestable con respecto a la *desproporción*. Esto se ilustra en la Figura 7.3b donde nos centramos en $[HMnO_4]^-$. Está situado por *encima* de una línea dibujada entre dos especies con estado de oxidación más alto y más bajo, en concreto, $[MnO_4]^-$ y MnO_2, respectivamente. $[HMnO_4]^-$ es inestable con respecto a estas especies como muestra la reacción de la Figura 7.3b. En la Figura 7.3a, Mn^{3+} también está en un punto «convexo» y es inestable con respecto a Mn(IV) y Mn(II) (Ecuación 7.49).
- Cualquier estado representado en; un punto «cóncavo» es termodinámicamente estable con respecto a la desproporción, por ejemplo, MnO_2 no se desproporciona.

La Figura 7.4a muestra un diagrama de Frost-Ebsworth para el cromo en disolución acuosa a pH 0. La inspección del diagrama conduce a las siguientes conclusiones acerca de las especies de cromo *en estas condiciones de disolución*:

- $E^{\circ}_{[Cr_2O_7]^{2-}/Cr^{3+}}$ tiene un valor positivo, mientras que $E^{\circ}_{Cr^{3+}/Cr^{2+}}$ y $E^{\circ}_{[Cr^{3+}/Cr}$ son ambos negativos;
- $[Cr_2O_7]^{2-}$ es un agente oxidante fuerte y se reduce a Cr^{3+};
- Cr^{3+} es el estado más estable termodinámicamente;
- ninguna especie en el diagrama muestra tendencia a la desproporción;
- Cr^{2+} es reductor y se oxida a Cr^{3+}.

Las Figuras 7.4b y 7.4c muestran diagramas de potencial para fósforo y nitrógeno en disolución acuosa con $[H^+] = 1$ mol dm^{-3};

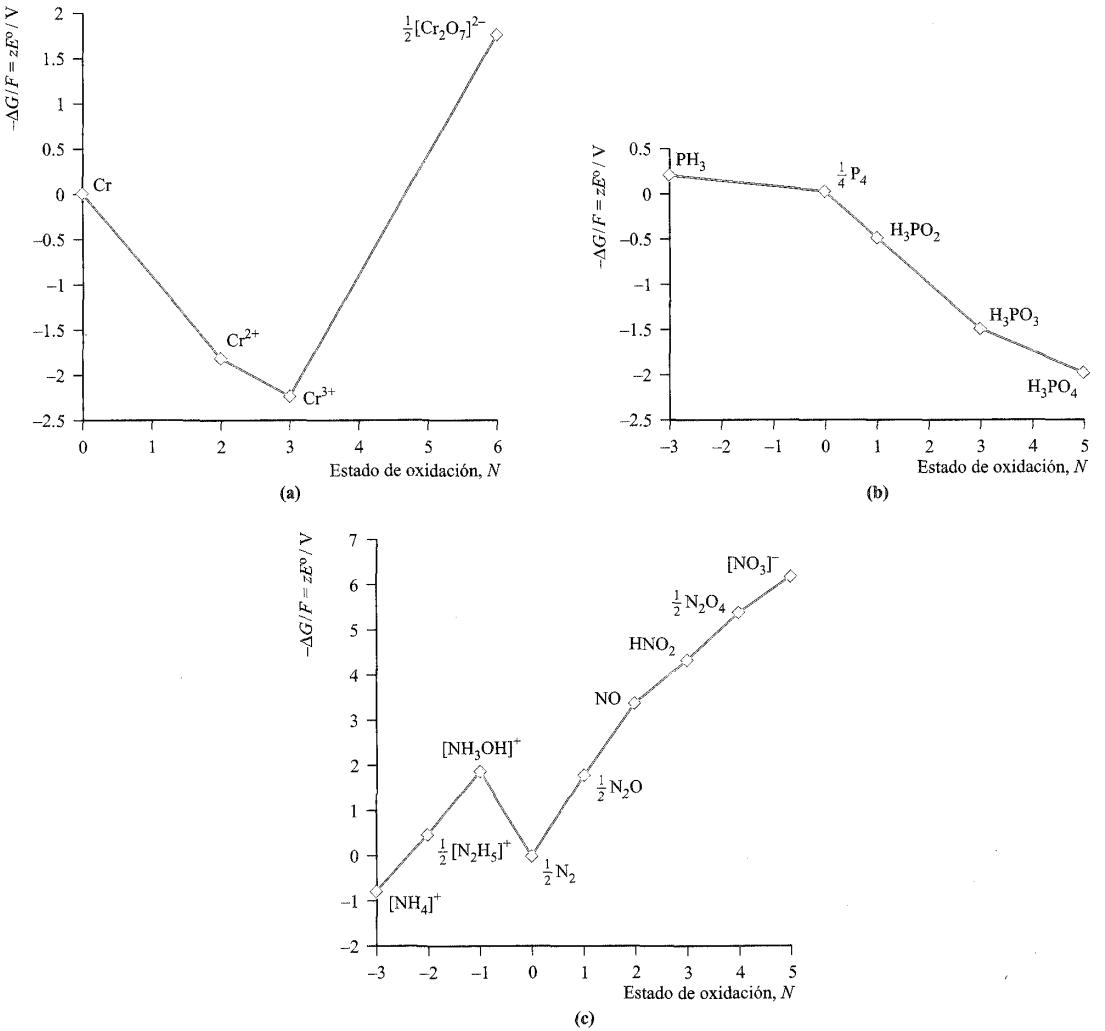


Fig. 7.4 Diagramas de Frost-Ebsworth en disolución acuosa a pH 0, es decir, $[H^+] = 1$ mol dm^{-3}, para (a) cromo, (b) fósforo y (c) nitrógeno.

estos diagramas son el tema del Ejemplo resuelto 7.8. Utilizaremos más los diagramas de potencial (Latimer) que los diagramas de Frost-Ebsworth en capítulos posteriores de este libro, pero estos últimos pueden construirse fácilmente a partir de los datos proporcionados en un diagrama de potencial (*véase* al final del capítulo).

Ejemplo resuelto 7.8 Utilización de los diagramas de Frost-Ebsworth

Consultar la Figura 7.4b para decir algo sobre la estabilidad relativa de los diferentes estados de oxidación del fósforo en disolución acuosa a pH 0.

El análisis inicial del diagrama lleva a las siguientes conclusiones:

- el estado termodinámicamente más estable es H_3PO_4, que contiene P(V);
- PH_3, es decir, P(-III), es el estado termodinámicamente menos estable;
- en disolución acuosa a pH 0, P_4 se va a desproporcionar a PH_3 y H_3PO_2 (pero *véase* a continuación);
- H_3PO_3 es stable con respecto a la desproporción.

Dibujando líneas entre los puntos para PH_3 y H_3PO_3 y entre H_3PO_3 y H_3PO_4 se puede ver que H_3PO_2 es inestable con respecto a la desproporción, bien a PH_3 y H_3PO_3 o a PH_3 y H_3PO_4. Esto ilustra el hecho de que hay que mirar más allá de las líneas que ya están representadas en un diagrama de Frost-Ebsworth determinado.

Ejercicios de autoevaluación

Utilizar las Figuras 7.4b y 7.4c para responder estas cuestiones; ambos diagramas se refieren a las mismas condiciones de disolución acuosa.

1. **Al pasar de N a P, ¿cómo se altera la estabilidad termodinámica del estado de oxidación +5?**
2. **¿Qué dice el diagrama acerca de la estabilidad termodinámica de N_2 y de P_4 con respecto a otras especies de N o P?**
3. **Estimar valores para $E^\circ_{N_2/[NH_3OH]^+}$ y $E^\circ_{[NH_3OH]^+/[N_2H_5]^+}$ comentando la estabilidad termodinámica de $[NH_3OH]^+$ en disolución acuosa a pH 0.**
   [*Respuesta* ≈ -1.8 y $+1.4$ V, respectivamente]
4. **¿Cuáles de las siguientes especies tienden a desproporcionarse: N_2O, NO, N_2, HNO_2?** [*Respuesta* N_2O, NO, HNO_2]
5. **A partir de la Figura 7.4c, estimar ΔG° (298 K) para el proceso de reducción:**

$$2HNO_2(aq) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow N_2O(g) + 3H_2O(l)$$

[*Respuesta* $\approx -480 \pm 10$ kJ mol^{-1}]

7.7 Relaciones entre potenciales de reducción estándar y algunas otras cantidades

Factores que influyen en la magnitud de los potenciales de reducción estándar

En esta sección, vamos a considerar en primer lugar los factores que influyen en la magnitud de E° para los pares Na^+/Na y Ag^+/Ag, correlacionando estos valores con los de otras cantidades termodinámicas determinadas de forma independiente. Esta comparación nos permite investigar las razones por las cuales, en medio acuoso, Na es mucho más reactivo que Ag y proporciona un ejemplo que puede ser extendido a otros pares o familias de especies.

Mientras que el potencial de reducción estándar para la Semirreacción 7.51 se mide fácilmente en disolución acuosa (*véase*), el de la Semirreacción 7.50 debe determinarse por medio de un conjunto de experimentos bastante elaborados que suponen electrodos de amalgama de Na (amalgamas, *véase*).

$$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s) \qquad E^\circ = -2.71 \text{ V} \qquad (7.50)$$

$$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^\circ = +0.80 \text{ V} \qquad (7.51)$$

Podemos representar la semiecuación general para la reducción de M^+ en etapas como muestra la Figura 7.5. Como todos los potenciales de reducción estándar se miden con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (para el cual, por convenio, ΔH° ΔG° y ΔS° son todas cero), debemos considerar también el segundo ciclo termodinámico (que supone valores absolutos) de la Figura 7.5. La Tabla 7.2 recoge valores de ΔH° para las etapas de los ciclos definidos en la Figura 7.5; en un tratamiento exacto, deberíamos considerar valores de ΔG° pero, en primera aproximación, podemos ignorar los cambios de entropía (que en gran medida se cancelan entre sí en este caso). A partir de los datos

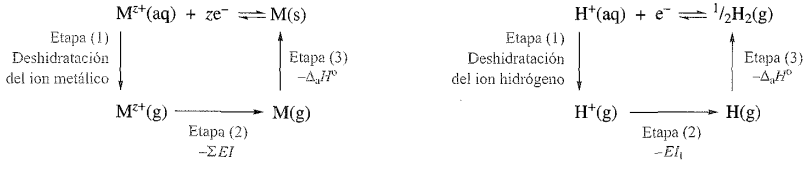


Fig. 7.5 La semirreacción para la reducción de iones M^{z+} a M, o H^+ a $\frac{1}{2}H_2$, puede considerarse en términos de tres etapas contribuyentes para las cuales los datos termodinámicos pueden determinarse de forma independiente.

Tabla 7.2 Factores que determinan la magnitud de los potenciales de reducción estándar para los pares Na^+/Na y Ag^+/Ag en disolución acuosa (pH 0); las etapas (1), (2) y (3) se definen en la Figura 7.5.

Par redox	ΔH° para etapa (1) /kJ mol^{-1}	ΔH° para etapa (2) /kJ mol^{-1}	ΔH° para etapa (3) /kJ mol^{-1}	ΔH° global /kJ mol^{-1}	E° calculado /V‡
Na^+/Na	404	−492	−108	−196	−2.52
$H^+/\frac{1}{2}H_2$	1091	−1312	−218	−439	0
Ag^+/Ag	480	−733	−285	−538	+1.03

‡Los valores de E° se obtienen dividiendo por $-zF$ ($z = 1$) y ajustando para dar $E^\circ(H^+/\frac{1}{2}H_2) = 0$ V.

termodinámicos, se obtienen valores calculados de E° que se dan en la columna derecha de la Tabla 7.2. Hay buena concordancia entre estos valores y los experimentales para las Semirreacciones 7.50 y 7.51. Los cambios de entalpía para las etapas (2) y (3) son ambos negativos y éste es un resultado general para todos los elementos. El *signo* de E° está determinado por la extensión en la cual $\Delta H^\circ(1)$ compensa $[\Delta H^\circ(2) + \Delta H^\circ(3)]$.

Pueden llevarse a cabo análisis similares para otros metales. Por ejemplo, Cu y Zn son metales adyacentes del bloque *d* y resulta interesante investigar los factores que contribuyen a la diferencia entre los valores de E° para los pares redox Cu^{2+}/Cu y Zn^{2+}/Zn y de esta manera poner de manifiesto cómo un balance de factores termodinámicos gobierna la reacción espontánea que tiene lugar en la célula de Daniell (Reacción 7.8). La Tabla 7.3 recoge datos termodinámicos importantes; queda patente que el factor crucial que hace $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$ mucho más positivo que $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$ es la mayor entalpía de atomización de Cu comparada con la del Zn. Así, lo que con frecuencia se considera una propiedad puramente «física» desempeña un papel muy importante al influir en el comportamiento químico. Por último, si tuviésemos que considerar los factores que influyen en los valores de E° para la Semirreacción 7.52, veríamos que la variación de la entalpía de hidratación desempeña un papel importante (poder oxidante de los halógenos, *véase*).

$$X_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2X^- \qquad (X = F, Cl, Br, I) \qquad (7.52)$$

Valores de ΔG_f° para iones acuosos

En la Sección 6.9, vimos que la energía libre de formación estándar de iones acuosos puede, a menudo, determinarse a partir de los valores de E°. El Ejemplo resuelto 7.9 proporciona una ilustración del uso de los datos de potenciales de reducción para el cálculo de energía de Gibbs estándar de la disolución de una sal iónica.

Ejemplo resuelto 7.9 Determinación de $\Delta_{sol}G^\circ$ para una sal iónica

Calcular el valor de ΔG°_{sol} (298 K) para NaBr dado que ΔG°_f (NaBr, s) es −349.0 kJ mol^{-1}. ($F = 96\,485$ C mol^{-1}).

El proceso a considerar es:

$$NaBr(s) \rightleftharpoons Na^+(aq) + Br^-(aq)$$

y la ecuación necesaria es:

$$\Delta G^\circ_{sol} = \Delta G^\circ_f(Na^+, aq) + \Delta G^\circ_f(Br^-, aq) - \Delta G^\circ_f(NaBr, s)$$

Para obtener $\Delta G^\circ_f(Na^+, aq)$ y $\Delta G^\circ_f(Br^-, aq)$, se necesitan (Apéndice 11) los potenciales de reducción estándar para el proceso:

$$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s) \qquad E^\circ = -2.71 \text{ V}$$
$$\tfrac{1}{2}Br_2(l) + e^- \rightleftharpoons \qquad E^\circ = +1.09 \text{ V}$$

Ahora se determina $\Delta_f G^\circ$ para cada ion acuoso, recordando que el potencial de reducción estándar se refiere a la inversa de la formación de $Na^+(aq)$:

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ$$

$$-\Delta G^\circ_f(Na^+, aq) = -\frac{96\,485 \times (-2.71)}{1000} = 261.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$-\Delta G^\circ_f(Br^-, aq) = -\frac{96\,485 \times 1.09}{1000} = -105.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{sol} = \Delta G^\circ_f(Na^+, aq) + \Delta G^\circ_f(Br^-, aq) - \Delta_f G^\circ(NaBr, s)$$
$$= -261.5 + (-105.2) - (-349.0)$$
$$= -17.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabla 7.3 Factores que determinan la magnitud de los potenciales de reducción estándar para los pares Cu^{2+}/Cu y Zn^{2+}/Zn en disolución acuosa (pH 0); las etapas (1), (2) y (3) se definen en la Figura 7.5.

Par redox	ΔH° para etapa (1) /kJ mol^{-1}	ΔH° para etapa (2) /kJ mol^{-1}	ΔH° para etapa (3) /kJ mol^{-1}	ΔH° global /kJ mol^{-1}	E° calculado /V‡
Zn^{2+}/Zn	2047	−2644	−130	−727	−0.78
$H^+/\frac{1}{2}H_2$	1091	−1312	−218	−439	0
Cu^{2+}/Cu	2099	−2702	−338	−941	+0.33

‡Los valores de E° se obtienen dividiendo por $-zF$ y ajustando para dar $E^\circ(H^+/\frac{1}{2}H_2) = 0$ V.

Ejercicios de autoevaluación

véase Apéndice 11 para los valores de E°.

1. Calcular el valor de ΔG°_{sol}(298 K) para NaCl dado que ΔG°_f(NaCl,s) es -384.0 kJ mol^{-1}. [*Respuesta* -8.7 kJ mol^{-1}]

2. ΔG°_{sol}(298 K) para NaF = $+7.9$ kJ mol^{-1}. Determinar ΔG°_f(NaF,s) a 298 K. [*Respuesta* -546.3 kJ mol^{-1}]

3. Dado que ΔG°_{sol}(298 K) para KI es -9.9 kJ mol^{-1}, calcular ΔG°_f(KI,s) a 298 K. [*Respuesta* -324.9 kJ mol^{-1}]

7.8 Aplicación de las reacciones redox a la extracción de elementos a partir de sus menas

El ambiente de la Tierra es oxidante y, en la naturaleza, muchos elementos se encuentran como óxidos, sulfuros u otros compuestos en los cuales el elemento está en forma oxidada, por ejemplo el estaño se encuentra como *casiterita* (SnO_2) y el plomo como *galena* (PbS). La extracción de estos elementos a partir de sus menas depende de la química redox. Al calentar la casiterita con carbono, el Sn(IV) se reduce a Sn(0) (Ecuación 7.53) y el Pb se extrae de la galena por la secuencia de Reacción 7.54.

$$SnO_2 + C \xrightarrow{\Delta} Sn + CO_2 \qquad (7.53)$$

$$PbS \xrightarrow{O_2,\ \Delta} PbO \xrightarrow{C\ o\ CO,\ \Delta} Pb \qquad (7.54)$$

Los ejemplos de este tipo son numerosos y se describen procesos de extracción similares en el y los y .

Diagramas de Ellingham

La elección del agente reductor y de las condiciones para un determinado proceso de extracción pueden evaluarse utilizando un *diagrama de Ellingham* como el de la Figura 7.6. Dicho diagrama ilustra cómo varía ΔG°_f con la temperatura para una serie de óxidos metálicos y para el CO. Para que los valores sean comparables entre sí, ΔG°_f se refiere a la energía de Gibbs para la formación de *medio mol de* O_2.[†] Así, para SrO, ΔG°_f se refiere a la Reacción 7.55 y para Al_2O_3 corresponde a la Reacción 7.56.

$$Sr + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow SrO \qquad (7.55)$$

$$\tfrac{2}{3}Al + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow \tfrac{1}{3}Al_2O_3 \qquad (7.56)$$

En la Figura 7.6, cada trazo o es lineal (por ejemplo, NiO) o tiene dos secciones lineales (por ejemplo, ZnO); para este último hay un cambio en la pendiente en el punto de fusión del metal.

Tres resultados generales surgen de la Figura 7.6:

- al aumentar la temperatura, todos los óxidos *metálicos* se hacen *menos* estables termodinámicamente (ΔG°_f menos negativo);

[†] Podrían haberse representado otros datos, por ejemplo, valores de $\Delta_f G^\circ$ por mol de O_2. ¡*Consistencia* es la palabra clave!

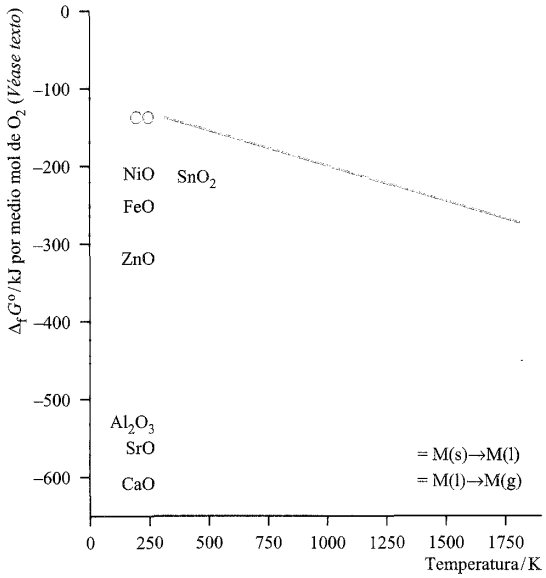


Fig. 7.6 Diagrama de Ellingham que muestra cómo varía la energía libre de formación estándar, ΔG°_f, con la temperatura para varios óxidos metálicos y monóxido de carbono (línea roja). Los valores de ΔG°_f se refieren a reacciones de formación que suponen medio mol de O_2: $M + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MO$, $\frac{1}{2}M + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}MO_2$ o $\frac{2}{3}M + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow \frac{1}{3}M_2O_3$. Los puntos señalados y son los puntos de fusión y ebullición, respectivamente del metal elemental.

- CO se vuelve *más* estable termodinámicamente a temperaturas más elevadas (ΔG°_f más negativo);
- la estabilidad *relativa* de los óxidos a una temperatura dada puede verse directamente en el diagrama de Ellingham.

El tercer punto indica cómo puede aplicarse un diagrama de Ellingham. Por ejemplo, a 1000 K, CO es más estable termodinámicamente que SnO_2 y puede utilizarse el carbono a 1000 K para reducir el SnO_2 (Ecuación 7.53). Por otra parte, la reducción de FeO con carbono tiene lugar a $T > 1000$ K.

El segundo punto tiene una consecuencia muy importante entre los óxidos metálicos de la Figura 7.6, la extracción de *cualquiera* de los metales a partir de sus respectivos óxidos podría implicar carbono como agente reductor. De hecho, a $T > 1800$ K, pueden reducirse con carbono un mayor número de óxidos metálicos que los mostrados en la Figura 7.6. Sin embargo, a escala industrial, este método de obtención de un metal a partir de su óxido con frecuencia no es comercialmente viable. En capítulos posteriores de este libro se describen métodos alternativos de extracción de metales a partir de sus menas.

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ☐ oxidación

- reducción
- estado de oxidación (número de oxidación)
- semirreacción (semiecuación)
- célula electrolítica
- célula galvánica
- condiciones estándar para una semicélula
- electrodo estándar de hidrógeno
- potencial de reducción estándar, E°
- potencial de célula estándar E°_{cel}
- sobrepotencial
- ecuación de Nernst
- diagrama de potencial (diagrama de Latimer)
- diagrama de Frost-Ebsworth
- diagrama de Ellingham

Ecuaciones termodinámicas importantes

$$E^\circ_{cel} = [E^\circ_{\text{proceso de reducción}}] - [E^\circ_{\text{proceso de oxidación}}]$$

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ_{cel}$$

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K$$

$$E = E^\circ - \left\{\frac{RT}{zF} \times \left(\ln \frac{[\text{forma reducida}]}{[\text{forma oxidada}]}\right)\right\}$$

(*Ecuación de Nernst*)

Bibliografía adicional

A. J. Bard, R. Parsons and J. Jordan (1985) *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker, New York – Una compilación crítica de valores, el sucesor del famoso tratamiento del tema por Latimer.

J. Burgess (1978) *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood, Chichester and Halsted Press, New York – Un tratamiento completo de la mayor parte de los aspectos de los iones metálicos tanto en disolución acuosa como no acuosa.

J. Burgess (1999) *Ions in Solution: Basic Principles of Chemical Interaction*, 2nd edn, Horwood Publishing, Westergate – Una introducción excelente a las propiedades de los iones en disolución acuosa que incluye un tratamiento de la termodinámica de las reacciones redox.

R. G. Compton and G. H. W. Sanders (1996) *Electrode Potentials*, Oxford University Press, Oxford – Un introducción útil a los equilibrios electroquímicos y los principios electroquímicos.

D. A. Johnson (1982) *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, 2nd edn, Cambridge University Press, Cambridge – Contiene una discusión muy valiosa de la solubilidad y los potenciales redox.

W. L. Jolly (1991) *Modern Inorganic Chemistry*, 2nd edn, McGraw-Hill, New York – Contiene un tratamiento de los potenciales redox que complementa al que se ha dado en este capítulo ya que estudia algunos sistemas no metálicos.

Problemas

7.1 Dar el estado de oxidación de cada elemento en los siguientes compuestos e iones; pueden resultar útiles los valores de electronegatividad de Pauling del Apéndice 7: (a) CaO; (b) H_2O; (c) HF; (d) $FeCl_2$; (e) XeF_6; (f) OsO_4; (g) Na_2SO_4; (h) $[PO_4]^{3-}$; (i) $[PdCl_4]^{2-}$; (j) $[ClO_4]^-$; (k) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

7.2 ¿Qué cambio en el estado de oxidación experimenta cada *metal* en las siguientes reacciones o semirreacciones?

(a) $[Cr_2O_7]^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

(b) $2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2$

(c) $Fe_2O_3 + 2Al \xrightarrow{\triangle} 2Fe + Al_2O_3$

(d) $[MnO_4]^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4[OH]^-$

7.3 ¿Cuáles de las siguientes reacciones son redox? En las que lo sean, identificar los procesos de oxidación y de reducción.

(a) $N_2 + 3Mg \xrightarrow{\triangle} Mg_3N_2$

(b) $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$

(c) $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$

(d) $SbF_3 + F_2 \rightarrow SbF_5$

(e) $6HCl + As_2O_3 \rightarrow 2AsCl_3 + 3H_2O$

(f) $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$

(g) $MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$

(h) $[Cr_2O_7]^{2-} + 2[OH]^- \rightleftharpoons 2[CrO_4]^{2-} + H_2O$

7.4 Para cada reacción redox del Problema 7.3, confirmar que el aumento y la disminución global en los estados de oxidación están ajustados.

7.5 Utilizando los datos de la Tabla 7.1, escribir el proceso de célula espontáneo y calcular E°_{cel} y ΔG° para las siguientes combinaciones de semicélulas:

(a) $Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$
con $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$

(b) $Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$
con $Cl_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$

(c) $[Cr_2O_7]^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$
con $Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$

7.6 Utilizar los datos del Apéndice 11 para razonar *cuantitativamente* por qué:

(a) Mg libera H_2 a partir de HCl diluido, pero Cu no;

(b) Br_2 libera I_2 de una disolución acuosa de KI, pero no libera Cl_2 de una disolución acuosa de KCl;

(c) el papel de los iones Fe^{3+} como agente oxidante está influenciado por la presencia de determinados ligandos en disolución;

(d) un método para obtener cristales de Ag es sumergir una lámina de zinc en una disolución acuosa de $AgNO_3$.

7.7 Considerar la semirreacción:

$$[MnO_4]^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$$

$$E^\circ = +1.51 \text{ V}$$

Si la relación de concentraciones de $[MnO_4]^- : Mn^{2+}$ es 100:1, determinar E para los valores de pH de (a) 0.5; (b) 2.0; (c) 3.5 ($T = 298$ K). En este rango de pH, ¿cómo cambia la capacidad del permanganato(VII) (al reducirse a Mn^{2+}) para oxidar iones cloruro, bromuro o yoduro acuosos?

7.8 (a) Utilizando los datos adecuados del Apéndice 11, determinar E°_{cel} para la desproporción de H_2O_2. (b) Calcular ΔG° para este proceso. (c) Comentar el hecho de que H_2O_2 puede almacenarse sin que haya una descomposición importante a menos que se añadan, por ejemplo, trazas de MnO_2, $[OH]^-$ o hierro metal.

7.9 Utilizar los siguientes datos experimentales para determinar $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$ y comentar la necesidad (o no) de utilizar *todos* los datos proporcionados.

$[Cu^{2+}]$/mol dm^{-3}	0.001	0.005	0.010	0.050
E/V	0.252	0.272	0.281	0.302

7.10 (a) Calcular $E_{Ag^+/Ag}$ para una semicélula en la que la concentración de los iones plata(I) es 0.1 mol dm^{-3} ($T = 298$ K). (b) ¿Los iones plata(I) son reducidos por el zinc más o menos fácilmente en esta disolución que en condiciones estándar? Cuantificar la respuesta en términos termodinámicos.

7.11 Dado que K_{ps} para AgI es 8.51×10^{-17} y que $E_{Ag^+/Ag} = = +0.80$ V, calcular E° para la etapa de reducción:

$$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-(aq)$$

y, de ahí, confirmar la afirmación de la Sección 7.3 de que la reducción de plata(I) cuando está en forma de AgI sólido está menos favorecida termodinámicamente que la reducción de AgCl.

7.12 Utilizando los datos de la Tabla 7.1 y de la Sección 7.3, explicar por qué se libera H_2 al calentar Ag en polvo con una disolución concentrada de HI.

7.13 Calcular la constante de formación global para $[Fe(CN)_6]^{3-}$, dado que la constante de formación global para $[Fe(CN)_6]^{4-}$ es $\approx 10^{35}$ y que:

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) \qquad E^\circ = +0.77 \text{ V}$$

$$[Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}(aq) \quad E^\circ = +0.36 \text{ V}$$

7.14 Utilizando los datos del Apéndice 11, determinar cuál de las siguientes especies es termodinámicamente inestable con respecto a la desproporción (y en qué condiciones) en disolución acuosa: (a) Fe^{2+}; (b) Sn^{2+}; (c) $[ClO_3]^-$.

7.15 Determinar ΔG° (298 K) para la reacción:

$$2CuCl(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) + Cu(s)$$

dados los siguientes datos:

$2Cu^+(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$ $\quad K = 1.81 \times 10^6$

$CuCl(s) \rightleftharpoons Cu^+(aq) + Cl^-(aq)$ $\quad K_{ps} = 1.72 \times 10^{-7}$

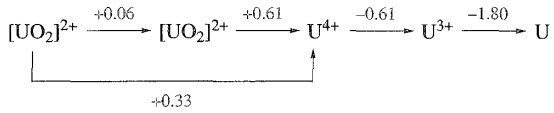
¿Qué dice el valor de ΔG° sobre la tendencia del CuCl precipitado a desproporcionarse?

7.16 Utilizando los datos adecuados de las Ecuaciones 7.42 a 7.46, confirmar el valor de E° dado para la Ecuación 7.47.

7.17 Escribir las semiecuaciones ajustadas correspondientes a las etapas mostradas en los diagramas de potencial de la Figura 7.2.

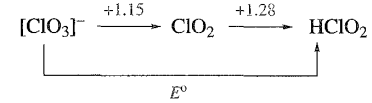
7.18 (a) Utilizar los datos del Apéndice 11 para construir un diagrama de potencial que muestre la química redox del vanadio en disolución acuosa a pH 0. (b) Utilizar dicho diagrama para establecer si alguna especie de vanadio es inestable con respecto a la desproporción.

7.19 El siguiente diagrama de potencial resume los resultados de los estudios electroquímicos de la química del uranio en disolución acuosa (pH 0):



Utilizar la información para deducir todo lo posible sobre la química del uranio en estas condiciones.

7.20 El siguiente diagrama de potencial es parte del que ilustra la química redox del cloro en disolución acuosa a pH 0. (a) Calcular el valor de E° para la reducción de $[ClO_3]^-$ a $HClO_2$. (b) Justificar por qué, *en este caso*, el valor de E° puede simplemente tomarse como la media de $+1.15$ y $+1.28$ V.



7.21 Construyendo ciclos termodinámicos análogos a los mostrados en la Figura 7.5, discutir los factores que contribuyen a la tendencia en los valores de E° para los metales del grupo 1 Li a Cs. [ΔH°_{hid}: *véase* ; *EI* y $\Delta_{atom}H^\circ$: *véanse* y].

7.22 Utilizar los datos del diagrama de potencial mostrado en la Figura 7.7 para construir un diagrama de Frost-Ebsworth para el cloro. Demostrar que Cl^- es la especie más favorecida termodinámicamente de las del diagrama. ¿Qué especie del diagrama es (a) el mejor oxidante y (b) el mejor reductor?

$$[ClO_4]^- \xrightarrow{+1.19} [ClO_3]^- \xrightarrow{+1.15} ClO_2 \xrightarrow{+1.28} HClO_2 \xrightarrow{+1.65} HClO \xrightarrow{+1.61} Cl_2 \xrightarrow{+1.36} Cl^-$$

Fig. 7.7 Diagrama de potencial (diagrama de Latimer) para el cloro en disolución acuosa a pH 0, es decir, $[H^+] = 1$ mol dm^{-3}.

Problemas generales

7.23 Utilizar los datos del Apéndice 11 para razonar las observaciones siguientes de manera *cuantitativa*. ¿Qué suposición o suposiciones hay que hacer para responder las siguientes cuestiones?

(a) El ion ditionato, $[S_2O_6]^{2-}$, puede prepararse mediante oxidación controlada de $[SO_3]^{2-}$ utilizando MnO_2.

(b) En presencia de ácido, KI y KIO_3 reaccionan para formar I_2.

(c) Mn^{2+} se oxida instantáneamente a $[MnO_4]^-$ en disolución acuosa de H_4XeO_6.

7.24 (a) Utilizando el diagrama de potencial siguiente (a pH 14), calcular $E^\circ_{O_3^-/O_2}$.

$$O_3 \xrightarrow{+0.56} O_3^- \xrightarrow{E^\circ} O_2 \qquad (+1.25)$$

(b) Comentar los datos siguientes:

$$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \qquad E^\circ = -0.40 \text{ V}$$

$$[Cd(CN)_4]^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) + 4[CN]^- \qquad E^\circ = -1.03 \text{ V}$$

(c) ¿Hasta qué punto es válida la Figura 7.4a para disoluciones acuosas a pH 2?

7.25 En ácido clorhídrico, HOI reacciona para dar $[ICl_2]^-$. Utilizar los diagramas de potencial siguientes para explicar por qué HOI se desproporciona en disolución acuosa ácida, pero no lo hace cuando el ácido es HCl acuoso.

$$[IO_3]^- \xrightarrow{+1.14} HOI \xrightarrow{+1.44} I_2$$

$$[IO_3]^- \xrightarrow{+1.23} [ICl_2]^- \xrightarrow{+1.06} I_2$$

7.26 Datos adicionales necesarios para esta cuestión pueden encontrarse en el Apéndice 11.

(a) Determinar $E_{Zn2+/Zn}$ (a 298 K) para una semicélula en la cual $[Zn^{2+}] = 0.25$ mol dm^{-3}.N

(b) Calcular el potencial de reducción para la semirreacción:

$$[VO]^{2+}(aq) + 2H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons V^{3+}(aq) + H_2O(l)$$

si la relación de las concentraciones de $[VO]^{2+} : V^{3+}$ es 1 : 2 y el pH de la disolución es 2.2.

7.27 (a) Utilizar los datos adecuados del Apéndice 11 para determinar la relación de las constantes de estabilidad globales de los complejos $[Fe(phen)_3]^{2+}$ y $[Fe(phen)_3]^{3+}$ a 298 K.

(b) Utilizar los datos de la Figura 7.2 para construir un diagrama de Frost-Ebsworth para el manganeso en disolución acuosa a pH 14. Utilizar este diagrama para comentar la estabilidad de $[MnO_4]^{3-}$ en estas condiciones.

7.28 Para cada una de las reacciones siguientes, relacionar los productos iniciales y finales según los procesos de *reducción*, *oxidación*, *desproporción* o *que no haya cambio redox*. En algunas reacciones tiene lugar más de un proceso.

(a) $[HCO_3]^- + [OH]^- \rightarrow [CO_3]^{2-} + H_2O$

(b) $Au + HNO_3 + 4HCl \rightarrow HAuCl_4 + NO + 2H_2O$

(c) $2VOCl_2 \rightarrow VOCl_3 + VOCl$

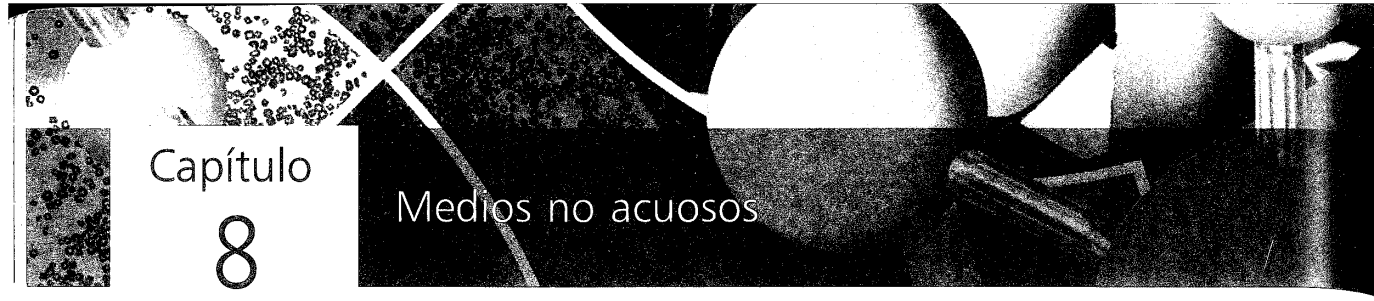
(d) $SO_2 + 4H^+ + 4Fe^{2+} \rightarrow S + 4Fe^{3+} + 2H_2O$

(e) $2CrO_2Cl_2 + 3H_2O \rightarrow [Cr_2O_7]^{2-} + 4Cl^- + 6H^+$

(f) $[IO_4]^- + 2I^- + H_2O \rightarrow [IO_3]^- + I_2 + 2[OH]^-$

(g) $2KCl + SnCl_4 \rightarrow K_2[SnCl_6]$

(h) $2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$



Capítulo 8 Medios no acuosos

TEMAS

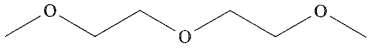
- Permitividad relativa
- Comportamiento ácido-base en disolventes no acuosos
- Amoniaco líquido
- Fluoruro de hidrógeno líquido
- Ácido sulfúrico
- Ácido fluorosulfónico
- Trifluoruro de bromo
- Tetraóxido de dinitrógeno
- Líquidos iónicos
- Fluidos supercríticos

8.1 Introducción

Aunque muchas reacciones inorgánicas transcurren en disolución acuosa, el agua no siempre es un disolvente adecuado; algunos reactivos pueden reaccionar con H_2O (por ejemplo, los metales alcalinos) y las moléculas no polares son insolubles en agua. En este capítulo se trata de los *disolventes no acuosos*. El uso de disolventes que no sean el agua es algo común para los químicos orgánicos; dichos compuestos incluyen diclorometano, hexano, tolueno y éteres como dietil éter, **8.1**, tetrahidrofurano, **8.2** y diglime, **8.3**.

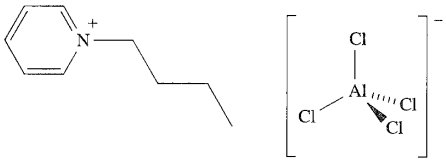
(8.1)

(8.2)



(8.3)

Estos disolventes son importantes para el químico inorgánico, pero también se dispone de disolventes más exóticos como NH_3 líquido, SO_2 líquido, H_2SO_4, BrF_3 y sales líquidas como [pyBu][$AlCl_4$], **8.4**.



(8.4)

De manera conveniente podemos clasificar los disolventes no acuosos en las siguientes categorías:

- disolventes próticos (por ejemplo, HF, H_2SO_4, MeOH);
- disolventes apróticos (por ejemplo, N_2O_4, BrF_3);
- disolventes de coordinación (por ejemplo, MeCN, Et_2O, Me_2CO).

Un *disolvente prótico* experimenta *autoionización* (*véase* **Sección 6.2**) que proporciona protones que están solvatados. *Si* experimenta autoionización, un *disolvente aprótico* lo hace sin la formación de protones.

Al estudiar las propiedades y usos de algunos disolventes no acuosos, no debemos olvidar que la extensión en la cual pueden ser utilizados los disolventes no acuosos está limitada por el hecho de que muchos de ellos son muy reactivos.

Los datos cuantitativos para medios no acuosos son escasos y, para disolventes de permitividad relativa menor que la del agua, los datos son difíciles de interpretar debido a la asociación de iones. Aunque vamos a hacer algunas observaciones generales en este capítulo, un tratamiento integrado de la química inorgánica en disolventes no acuosos todavía no es posible y la mayor parte de la discusión se va a centrar en las propiedades y usos de disolventes individuales seleccionados.

8.2 Permitividad relativa

Antes de comenzar el estudio de los disolventes no acuosos, debemos definir la *permitividad relativa*, a la que también se hace referencia como *constante dieléctrica* de una sustancia. En el vacío, la energía potencial culombiana de un sistema de dos cargas electrónicas unidad viene dada por la Ecuación 8.1 donde ε_0 es

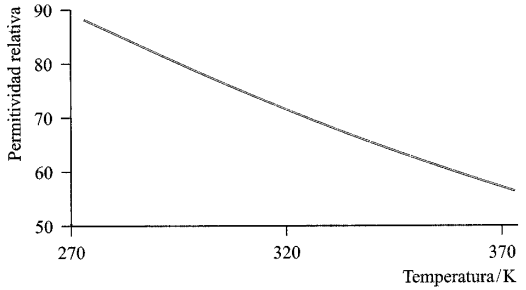


Fig. 8.1 Variación de la permitividad relativa (constante dieléctrica) del agua en función de la temperatura.

la permitividad (absoluta) del vacío (8.854×10^{-12} F m^{-1}), e es la carga del electrón (1.602×10^{-19} C) y r es la separación (en metros) entre las cargas puntuales.

$$\text{Energía potencial culombiana} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (8.1)$$

Si se coloca un material entre las cargas, la fuerza se reduce en una cantidad que depende de la *permitividad relativa* del material. La nueva energía potencial culombiana viene dada por la Ecuación 8.2 donde ε_r es la permitividad relativa del material. Como es una cantidad *relativa*, ε_r es adimensional.

$$\text{Energía potencial culombiana} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r} \qquad (8.2)$$

Por ejemplo, a 298 K, ε_r del agua (la constante dieléctrica) es 78.7, pero, como muestra la Figura 8.1, ε_r varía con la temperatura. Un valor de 78.7 puede considerarse un valor «elevado» y a partir de la Ecuación 8.2 vemos que, en disolución acuosa, la fuerza entre dos cargas puntuales (o dos iones) se reduce considerablemente en comparación con el vacío. Así, podemos considerar que una disolución acuosa diluida de una sal contiene iones muy separados y que no interaccionan.

La Tabla 8.1 da la constante dieléctrica del agua y de una serie de disolventes orgánicos comunes. La permitividad *absoluta* de un disolvente se obtiene con la Ecuación 8.3 pero es normal estudiar las propiedades de los disolventes en función de los valores relativos.

$$\text{Permitividad absoluta de un material} = \varepsilon_0\varepsilon_r \qquad (8.3)$$

La Tabla 8.1 también da el momento dipolar de cada disolvente. En general, la tendencia en los valores del momento dipolar (μ) sigue la de los valores de permitividad relativa para disolventes de estructura relacionada. Las interacciones ion-disolvente están favorecidas (por ejemplo, para facilitar la disolución de una sal iónica) utilizando un disolvente con un momento dipolar elevado pero, para que el efecto sea máximo, la molécula del disolvente debe ser pequeña y ambos extremos deben poder interaccionar con los iones de la misma manera que el agua interacciona con los cationes a través de los átomos de oxígeno (*véase*) y con los aniones a través de los átomos de hidrógeno. Así, el amoniaco ($\varepsilon_r = 25.0$, $\mu = 1.47$ D) es mejor disolvente (*véase*) para sales iónicas que el dimetilsulfóxido o el nitrometano, a pesar de que estos tienen valores de ε_r de 46.7 y 35.9 y momento dipolar de 3.96 y 3.46 D, respectivamente.

8.3 Energía de la transferencia de una sal iónica del agua a un disolvente orgánico

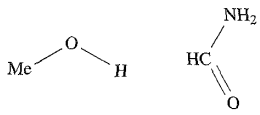
En esta sección vamos a considerar los cambios de entalpía y de energía de Gibbs que acompañan la transferencia de iones sencillos del agua a algunos disolventes orgánicos de permitividad relativa elevada. Estos datos nos proporcionan una idea de la capacidad *relativa* del agua y de estos líquidos orgánicos para actuar como disolventes en relación con los iones considerados. Ya que la mayor parte de los líquidos orgánicos son solubles en agua en alguna medida, o son completamente miscibles con el agua, los datos termodinámicos para la disolución de sales se obtienen normalmente considerando los dos disolventes por separado; los datos para la transferencia de iones ($\Delta G^\circ_{\text{transfer}}$ y $\Delta H^\circ_{\text{transfer}}$) pueden obtenerse a partir de la diferencia entre los valores correspondientes a los procesos de disolución en los dos disolventes. Centraremos la discusión en cuatro disolventes orgánicos: metanol (**8.5**), formamida (**8.6**), *N*,*N*-dimetilformamida (DMF, **8.7**) y

Tabla 8.1 Valores de la permitividad relativa (constante dieléctrica) a 298 K (a menos que se indique otra cosa) para disolventes orgánicos seleccionados.

Disolvente	**Fórmula**‡	**Permitividad relativa, ε_r**	**Momento dipolar, μ/debye**
Formamida	$HC(O)NH_2$	109 (293 K)	3.73
Agua	H_2O	78.7	1.85
Acetonitrilo	MeCN	37.5 (293 K)	3.92
N,*N*-Dimetilformamida (DMF)	$NC(O)NMe_2$	36.7	3.86
Nitrometano	$MeNO_2$	35.9 (303 K)	3.46
Metanol	MeOH	32.7	1.70
Etanol	EtOH	24.3	1.69
Diclorometano	CH_2Cl_2	9.1 (293 K)	1.60
Tetrahidrofurano	C_4H_8O (Estructura 8.2)	7.6	1.75
Dietil éter	Et_2O	4.3 (293 K)	1.15
Benceno	C_6H_6	2.3	0

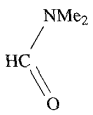
‡Me = metilo; Et = etilo.

acetonitrilo (**8.8**), cuyos datos de permitividad relativa y momento dipolar se dan en la Tabla 8.1.



(8.5)

(8.6)



(8.7)

(8.8)

Con un enfoque análogo al de la Sección 6.9, podemos suponer que los iones muy grandes como $[Ph_4As]^+$ y $[BPh_4]^-$ tienen el mismo valor de $\Delta G^\circ_{transfer}$ y $\Delta H^\circ_{transfer}$. Considerando una serie de sales $[Ph_4As]X$ y $M[BPh_4]$ (junto con $[Ph_4As][BPh_4]$), es posible obtener los datos termodinámicos dados en la Tabla 8.2, donde $\Delta H^\circ_{transfer}$ y $\Delta G^\circ_{transfer}$ se refieren a la transferencia del ion especificado desde el agua al disolvente orgánico. Un valor positivo de $\Delta G^\circ_{transfer}$ indica una transferencia desfavorable, mientras que un valor negativo corresponde a un proceso favorable.

Los datos de la Tabla 8.2 muestran que los iones $[Ph_4As]^+$ y $[BPh_4]^-$, grandes y no polares, están más solvatados en cada uno de los disolventes orgánicos que en el agua; los efectos de entalpía y entropía contribuyen ambos en la misma dirección. Los iones de los metales alcalinos no presentan un patrón sencillo de comportamiento, aunque en cada disolvente los valores de $\Delta H^\circ_{transfer}$ y $\Delta G^\circ_{transfer}$ son menos positivos para los iones del metal alcalino que para los iones haluro. Para los iones haluro, la transferencia desde el agua al medio orgánico es termodinámicamente desfavorable, pero podemos ir *más allá de esta generalización*. El metanol y la formamida pueden formar enlaces de hidrógeno entre los átomos de H de los grupos OH o NH_2 y los iones haluro en disolución; MeCN y DMF no poseen esta capacidad. No solo los valores de $\Delta G^\circ_{transfer}$ para los iones haluro son considerablemente más positivos para MeCN y DMF que para MeOH y formamida, sino que la variación de los valores entre los iones haluro es mucho mayor. Podemos concluir que los iones haluro (y especialmente F^- y Cl^-) están mucho menos fuertemente solvatados en disolventes en los cuales no es posible el enlace de hidrógeno, que en aquellos en los que pueden darse interacciones por enlace de hidrógeno (entre estos, por supuesto, se incluye el agua). Esta diferencia es el origen de la dependencia con el disolvente de las reacciones en las que intervienen iones haluro. Un ejemplo muy conocido es la Reacción bimolecular 8.4, para la cual la velocidad aumenta de X = F a I en disolución acuosa, pero disminuye en *N,N*-dimetilformamida.

$$CH_3Br + X^- \rightarrow CH_3X + Br^- \qquad (X = F, Cl \text{ o } I) \quad (8.4)$$

El ion fluoruro en disolventes con los cuales no puede formar enlaces de hidrógeno, se describe a veces como «desnudo», pero este término es engañoso; en DMF, aún tiene una energía de Gibbs de solvatación de unos -400 kJ mol^{-1} (≈ 60 kJ mol^{-1} menos negativa que en agua) y por tanto es todavía mucho menos reactivo que en fase gas.

8.4 Comportamiento ácido-base en disolventes no acuosos

Fuerza de ácidos y bases

Al tratar del comportamiento ácido-base en disolución acuosa en el Capítulo 6, vimos que la fuerza de un ácido HX (Ecuación 8.5) dependía de la capacidad relativa para ceder protones de HX y $[H_3O]^+$.

$$HX(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + X^-(aq) \qquad (8.5)$$

De forma análoga, la fuerza de una base, B, en disolución acuosa depende de la capacidad relativa para aceptar protones de B y $[OH]^-$ (Ecuación 8.6).

$$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [BH]^+(aq) + [OH]^-(aq) \qquad (8.6)$$

Los valores tabulados de K_a (o K_b) se refieren por lo general a la ionización de ácidos en *disolución acuosa* y, al decir que «HCl es un ácido fuerte», suponemos un medio acuoso. Sin embargo, si HCl se disuelve en ácido acético, la extensión de la ionización es mucho menor que en agua y HCl se comporta como un ácido débil.

Tabla 8.2 Valores de $\Delta H^\circ_{transfer}$ y $\Delta G^\circ_{transfer}$ para la transferencia de iones del agua a un disolvente orgánico.

Ion	Metanol		Formamida		*N,N*-Dimetilformamida		Acetonitrilo	
	$\Delta H^\circ_{transfer}$ /kJ mol^{-1}	$\Delta G^\circ_{transfer}$ /kJ mol^{-1}	$\Delta H^\circ_{transfer}$ /kJ mol^{-1}	$\Delta G^\circ_{transfer}$ /kJ mol^{-1}	$\Delta H^\circ_{transfer}$ /kJ mol^{-1}	$\Delta G^\circ_{transfer}$ /kJ mol^{-1}	$\Delta H^\circ_{transfer}$ /kJ mol^{-1}	$\Delta G^\circ_{transfer}$ /kJ mol^{-1}
F^-	12	20	20	25	—	≈ 60	—	71
Cl^-	8	13	4	14	18	48	19	42
Br^-	4	11	−1	11	1	36	8	31
I^-	−2	7	−7	7	−15	20	−8	17
Li^+	−22	4	−6	−10	−25	−10	—	25
Na^+	−20	8	−16	−8	−32	−10	−13	15
K^+	−19	10	−18	−4	−36	−10	−23	8
$[Ph_4As]^+$, $[BPh_4]^-$	−2	−23	−1	−24	−17	−38	−10	−33

Efectos nivelador y diferenciador

Los disolventes no acuosos que son buenos aceptores de protones (por ejemplo, NH_3) favorecen que los ácidos se ionicen en ellos; así, en un *disolvente básico*, todos los ácidos son fuertes. Se dice que el disolvente presenta un *efecto nivelador* sobre el ácido ya que la fuerza del ácido disuelto no puede exceder a la del disolvente protonado. Por ejemplo, en disolución acuosa, no puede existir ninguna especie ácida que sea un ácido más fuerte que $[H_3O]^+$. En un disolvente ácido (por ejemplo, $MeCO_2H$, H_2SO_4), se facilita la ionización de las bases; la mayoría de los ácidos son relativamente débiles en estas condiciones y algunos incluso se ionizan como bases.

Ya hemos observado que el HCl, cuando se disuelve en ácido acético, se comporta como un ácido débil. Bromuro y yoduro de hidrógeno se comportan de manera similar pero la *extensión de la ionización* de los tres haluros de hidrógeno varía a lo largo de la serie: HI > HBr > HCl. Esto contrasta con el hecho de que los tres compuestos se clasifican como ácidos fuertes (es decir, totalmente ionizados) en disolución acuosa. De esta manera, el ácido acético ejerce un *efecto diferenciador* sobre el comportamiento ácido de HCl, HBr y HI, mientras que el agua, no.

«Ácidos» en disolventes ácidos

El efecto que tiene disolver «ácidos» en disolventes no acuosos ácidos puede ser drástico. Cuando se disuelve en H_2SO_4, $HClO_4$ (para el cual pK_a en disolución acuosa es -8) está prácticamente no ionizado y HNO_3 se ioniza según la Ecuación 8.7.

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons [NO_2]^+ + [H_3O]^+ + 2[HSO_4]^- \quad (8.7)$$

La Reacción 8.7 puede considerarse como la suma de los Equilibrios 8.8-8.10 y es la presencia del ion nitrilo,† $[NO_2]^+$, lo que hace que se utilice una mezcla de HNO_3/H_2SO_4 en la nitración de compuestos aromáticos.

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons [H_2NO_3]^+ + [HSO_4]^- \quad (8.8)$$

$$[H_2NO_3]^+ \rightleftharpoons [NO_2]^+ + H_2O \quad (8.9)$$

$$H_2O + H_2SO_4 \rightleftharpoons [H_3O]^+ + [HSO_4]^- \quad (8.10)$$

Estos ejemplos requieren precaución: *simplemente por llamar a un compuesto «ácido», no significa que se comporte como tal en medio no acuoso*. Más adelante vamos a considerar medios superácidos en los cuales hasta los hidrocarburos pueden estar protonados (*véase*).

Ácidos y bases: definición orientada por el disolvente

Un ácido de Brønsted es un dador de protones y una base de Brønsted un aceptor de protones. En disolución acuosa, se forma $[H_3O]^+$ y, en el agua, la autoionización corresponde a la transferencia de un protón de una molécula de disolvente a otra (Ecuación 8.11) siendo un ejemplo de comportamiento anfótero (*véase*).

$$2H_2O \rightleftharpoons [H_3O]^+ + [OH]^- \quad (8.11)$$

† El ion nitrilo también se llama ion nitronio.

En NH_3 líquido (*véase*), la transferencia de protones lleva a la formación de $[NH_4]^+$ (Ecuación 8.12) y, en una disolución de amoniaco líquido, un ácido puede describirse como una sustancia que produce iones $[NH_4]^+$, mientras que una base produce iones $[NH_2]^-$.

$$2NH_3 \rightleftharpoons [NH_4]^+ + [NH_2]^- \quad (8.12)$$

Esta definición orientada por el disolvente puede ampliarse para incluir el comportamiento de cualquier disolvente que experimenta autoionización.

> En un *disolvente autoionizado*, un ácido es una sustancia que produce el catión característico del disolvente y una base es una sustancia que produce el anión característico del disolvente.

El tetraóxido de dinitrógeno líquido, N_2O_4, sufre la autoionización mostrada en la Ecuación 8.13. En este medio, las sales de nitrosilo como $[NO][ClO_4]$ se comportan como ácidos y los nitratos metálicos (por ejemplo, $NaNO_3$) como bases.

$$N_2O_4 \rightleftharpoons [NO]^+ + [NO_3]^- \quad (8.13)$$

En algunos aspectos, esta terminología ácido-base no es afortunada ya que hay otros descriptores más comunes (por ejemplo, Brønsted, Lewis, duro y blando). Sin embargo, la terminología ha sido de ayuda al sugerir líneas de investigación para el estudio de sistemas no acuosos y su uso, probablemente, va a continuar.

8.5 Disolventes no acuosos autoionizados y no autoionizados

En las secciones siguientes, vamos a considerar con algún detalle disolventes no acuosos inorgánicos seleccionados. Todos los disolventes elegidos para la discusión se autoionizan y pueden dividirse en dos categorías:

- contienen protones (NH_3, HF, H_2SO_4, $HOSO_2F$);
- son apróticos (BrF_3, N_2O_4).

Una notable excepción a los disolventes que vamos a estudiar es el SO_2 líquido. La definición basada en el disolvente de ácidos y bases descrita anteriormente, fue propuesta por primera vez para SO_2, para el cual se postuló el Proceso de autoionización 8.14.

$$2SO_2 \rightleftharpoons [SO]^{2+} + [SO_3]^{2-} \quad (8.14)$$

A diferencia de otros equilibrios de autoionización que veremos, la Reacción 8.14 requiere la separación de iones con carga doble y, solo por este motivo, el establecimiento de este equilibrio debe considerarse improbable. Su viabilidad también está cuestionada por el hecho de que el cloruro de tionilo, $SOCl_2$, (el único ácido conocido en este disolvente), *no* intercambia ^{35}S u ^{18}O con el disolvente SO_2 líquido. En la Tabla 8.3 se recogen propiedades seleccionadas del SO_2; su intervalo líquido se compara con el de otros disolventes en la Figura 8.2. El SO_2 líquido es un disolvente inerte efectivo para compuestos orgánicos (por ejemplo, aminas, alcoholes, ácidos carboxílicos, ésteres) y para compuestos inorgánicos covalentes (por ejemplo, Br_2, CS_2, PCl_3, $SOCl_2$,

Tabla 8.3 Propiedades físicas seleccionadas del dióxido de azufre, SO_2.

Propiedad/unidades	Valor
Punto de fusión/K	200.3
Punto de ebullición/K	263.0
Densidad del líquido/g cm^{-3}	1.43
Momento dipolar/D	1.63
Permitividad relativa	17.6 (en el punto de ebullición)

$POCl_3$) y es un medio ionizante bastante bueno para compuestos como Ph_3CCl (que da $[Ph_3C]^+$). También se utiliza para la síntesis de algunas especies catiónicas de los grupos 16 y 17. Por ejemplo, $[I_3]^+$ y $[I_5]^+$ (Ecuación 8.15) han sido aislados como sales de $[AsF_6]^-$ por reacción de AsF_5 e I_2 en SO_2 líquido, dependiendo el producto de la relación molar de los reactantes. La reacción de selenio con AsF_5 (a 350 K) o SbF_5 (a 250 K) en SO_2 líquido da las sales $[Se_4][AsF_6]_2$ y $[Se_8][SbF_6]_2$, respectivamente.

$$3AsF_5 + 5I_2 \xrightarrow{SO_2\text{ líquido}} 2[I_5][AsF_6] + AsF_3 \qquad (8.15)$$

Además de los ejemplos dados en este capítulo, aplicaciones importantes de los disolventes no acuosos incluyen la separación de uranio y plutonio en la tecnología nuclear (*véase*) y la separación analítica de muchos metales. El CO_2 supercrítico es un disolvente no acuoso para el que está aumentando rápidamente el número de aplicaciones; veremos este disolvente y otros fluidos supercríticos en la .

8.6 Amoniaco líquido

El amoniaco líquido ha sido ampliamente estudiado y en esta sección trataremos sus propiedades y el tipo de reacciones que tienen lugar en él, comparando el amoniaco líquido con el agua.

Propiedades físicas

En la Tabla 8.4 se dan propiedades seleccionadas del NH_3 comparándose con las del agua; tiene un intervalo líquido de 44.3 K (Figura 8.2). El punto de ebullición más bajo que el del agua sugiere que el enlace de hidrógeno en el NH_3 líquido es menos importante que en el H_2O líquida y esto se ve además en los valores de ΔH°_{vap} (23.3 y 40.7 kJ mol^{-1} para NH_3 y H_2O, respectivamente). Esto está de acuerdo con la presencia de un par de electrones sin compartir en el átomo de nitrógeno del NH_3 comparado con los dos del átomo de oxígeno del H_2O.

Tabla 8.4 Propiedades físicas seleccionadas de NH_3 y H_2O.

Propiedad/unidades	NH_3	H_2O
Punto de fusión/K	195.3	273.0
Punto de ebullición/K	239.6	373.0
Densidad del líquido/g cm^{-3}	0.77	1.00
Momento dipolar/D	1.47	1.85
Permitividad relativa	25.0 (en el punto de fusión)	78.7 (a 298 K)
Constante de autoionización	5.1×10^{-27}	1.0×10^{-14}

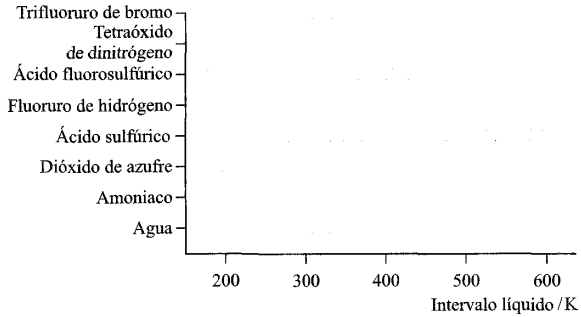


Fig. 8.2 Intervalo líquido para el agua y disolventes no acuosos seleccionados.

La permitividad relativa de NH_3 es considerablemente menor que la de H_2O y, como consecuencia, la capacidad del NH_3 líquido para disolver compuestos iónicos es en general considerablemente menor que la del agua. Entre las excepciones se encuentran las sales de $[NH_4]^+$, yoduros y nitratos que normalmente se disuelven con facilidad. Por ejemplo, AgI, que es moderadamente soluble en agua, se disuelve fácilmente en NH_3 líquido (solubilidad = 206.8 g por 100 g de NH_3), hecho que indica que ambos iones, Ag^+ e I^-, interaccionan fuertemente con el disolvente; Ag^+ forma un complejo amino (*véase*). Los cambios en las pautas de solubilidad al pasar del agua al NH_3 líquido conducen a algunas reacciones de precipitación interesantes en NH_3. Mientras que en disolución acuosa $BaCl_2$ reacciona con $AgNO_3$ para dar un precipitado de AgCl, en NH_3 líquido AgCl y $Ba(NO_3)_2$ reaccionan para precipitar $BaCl_2$. La mayor parte de los cloruros (y casi todos los fluoruros) son prácticamente insolubles en NH_3 líquido. Los compuestos orgánicos moleculares son por lo general más solubles en NH_3 que en H_2O.

Autoionización

Como ya hemos mencionado, el NH_3 líquido experimenta autoionización (Ecuación 8.12) y el valor pequeño de $K_{\text{autoionización}}$ (Tabla 8.4) indica que el equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda. Los iones $[NH_4]^+$ y $[NH_2]^-$ tienen una movilidad iónica aproximadamente igual a la de los iones de los metales alcalinos y los haluros. Esto contrasta con la situación en agua, en la cual $[H_3O]^+$ y $[OH]^-$ son mucho más móviles que otros iones con carga única.

Reacciones en NH_3 líquido

Hemos descrito algunas precipitaciones que difieren en NH_3 líquido y en H_2O. La Ecuación 8.16 muestra un ejemplo más; la solubilidad del KCl es 0.04 g por 100 g de NH_3, comparada con 34.4 g por 100 g de H_2O.

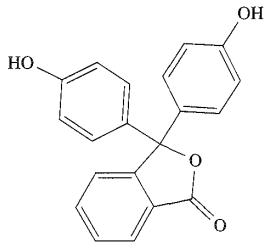
$$KNO_3 + AgCl \rightarrow KCl + AgNO_3 \qquad (8.16)$$

En agua, las reacciones de neutralización siguen la Reacción general 8.17. La definición orientada por el disolvente de ácidos y bases permite escribir una reacción análoga (Ecuación 8.18) para un proceso de neutralización en NH_3 líquido.

$$\text{Ácido} + \text{Base} \rightarrow \text{Sal} + \text{Agua} \quad \textit{en disolución acuosa} \qquad (8.17)$$

$$\text{Ácido} + \text{Base} \rightarrow \text{Sal} + \text{Amoniaco} \quad \textit{en amoniaco líquido} \qquad (8.18)$$

De esta forma, en NH_3 líquido, la Reacción 8.19 es un proceso de neutralización que puede seguirse por conductimetría o potenciometría, o mediante el uso de un indicador como la fenolftaleína, **8.9**. Este indicador es incoloro pero es desprotonado por una base fuerte como $[NH_2]^-$ para dar un anión rojo de la misma forma que lo es por $[OH]^-$ en disolución acuosa.

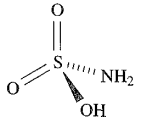


(8.9)

$$NH_4Br + KNH_2 \rightarrow KBr + 2NH_3 \qquad (8.19)$$

El NH_3 líquido es un disolvente ideal para reacciones que requieren una base fuerte ya que el ion amiduro es fuertemente básico.

Como vimos en la Sección 8.4, el comportamiento de los «ácidos» depende del disolvente. En disolución acuosa, el ácido sulfámico, H_2NSO_2OH, **8.10**, se comporta como un ácido monobásico de acuerdo con la Ecuación 8.20, pero en NH_3 líquido puede funcionar como un ácido dibásico (Ecuación 8.21).



(8.10)

$$H_2NSO_2OH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + [H_2NSO_2O]^-(aq)$$
$$K_a = 1.01 \times 10^{-1} \qquad (8.20)$$

$$H_2NSO_2OH + 2KNH_2 \rightarrow K_2[HNSO_2O] + 2NH_3 \qquad (8.21)$$

El efecto nivelador del NH_3 líquido significa que el ácido más fuerte posible en este medio es $[NH_4]^+$. Las disoluciones de haluros de amonio en NH_3 pueden utilizarse como ácidos, por ejemplo en la preparación de silano o arsano (Ecuaciones 8.22 y 8.23). El germano, GeH_4, puede prepararse a partir de Mg_2Ge por una reacción análoga a la de la preparación de SiH_4.

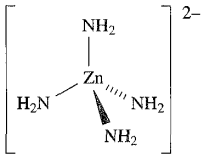
$$Mg_2Si + 4NH_4Br \rightarrow SiH_4 + 2MgBr_2 + 4NH_3 \qquad (8.22)$$

$$Na_3As + 3NH_4Br \rightarrow AsH_3 + 3NaBr + 3NH_3 \qquad (8.23)$$

Una disolución saturada de NH_4NO_3 en NH_3 líquido (que tiene una presión de vapor de menos de 1 bar incluso a 298 K) disuelve muchos óxidos metálicos e incluso algunos metales; la reducción de nitrato a nitrito acompaña a menudo la disolución de metales. Los metales que forman hidróxidos insolubles en condiciones acuosas, forman amiduros insolubles en NH_3 líquido, por ejemplo, $Zn(NH_2)_2$. De la misma manera que $Zn(OH)_2$ se disuelve en presencia de un exceso de iones hidróxido (Ecuación 8.24), $Zn(NH_2)_2$ reacciona con iones amiduro para formar sales solubles que contienen el anión **8.11** (Ecuación 8.25).

$$Zn^{2+} + 2[OH]^- \rightarrow Zn(OH)_2 \xrightarrow{\text{exceso de } [OH]^-} [Zn(OH)_4]^{2-} \qquad (8.24)$$

$$Zn^{2+} + 2[NH_2]^- \rightarrow Zn(NH_2)_2 \xrightarrow{\text{exceso de } [NH_2]^-} [Zn(NH_2)_4]^{2-} \qquad (8.25)$$



(8.11)

Se puede trazar un paralelismo entre el comportamiento de los nitruros metálicos en NH_3 líquido y el de los óxidos metálicos en medio acuoso. Pueden extraerse muchas analogías similares.

La formación de complejos entre Mg^{2+} y NH_3 conduce a $[Mg(NH_3)_6]^{2+}$, aislado como $[Mg(NH_3)_6]Cl_2$. De forma similar, en NH_3 líquido, $CaCl_2$ forma $[Ca(NH_3)_6]Cl_2$ y esta es la razón por la que el $CaCl_2$ anhidro (que absorbe agua rápidamente, *véase*) no puede utilizarse para secar NH_3. Complejos amino como $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ pueden prepararse en disolución acuosa por desplazamiento de los ligandos acuo por NH_3. Sin embargo, no todos los complejos hexaamino son directamente accesibles por este método. Dos ejemplos son $[V(NH_3)_6]^{2+}$ y $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$. El ion $[V(H_2O)_6]^{2+}$ se oxida rápidamente en disolución acuosa, haciendo que la preparación de complejos de V(II) en disolución acuosa sea difícil. En NH_3 líquido, la disolución de VI_2 da $[V(NH_3)_6]I_2$ que contiene el ion octaédrico $[V(NH_3)_6]^{2+}$. El ion $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ no es accesible en disolución acuosa (*véase*) pero puede formarse en NH_3 líquido.

Disoluciones de metales del bloque s en NH_3 líquido

Todos los metales del grupo 1 y los metales del grupo 2 Ca, Sr y Ba se disuelven en NH_3 líquido para dar disoluciones metaestables a partir de las cuales pueden recuperarse los metales del grupo 1 inalterados. Los metales del grupo 2 son recuperables como sólidos de composición $[M(NH_3)_6]$. $[Li(NH_3)_4]$ amarillo y $[Na(NH_3)_4]$ azul pueden también aislarse a bajas temperaturas.

Las disoluciones diluidas de los metales son azul brillante, originándose el color a partir de la cola de longitud de onda corta de una banda de absorción ancha e intensa en la región

infrarroja del espectro. Los espectros electrónicos en la región visible de disoluciones de todos los metales del bloque *s* son iguales, indicando la presencia de una especie común a todas las disoluciones: se trata del electrón solvatado (Ecuación 8.26).

$$M \xrightarrow{\text{disuelto en } NH_3 \text{ líquido}} M^+(solv) + e^-(solv) \qquad (8.26)$$

Cada disolución diluida de metal en NH_3 líquido ocupa un volumen mayor que la suma de los volúmenes del metal más el disolvente. Estos datos sugieren que los electrones ocupan cavidades de radio 300-400 pm. Las disoluciones muy diluidas de los metales son paramagnéticas y la susceptibilidad magnética corresponde a la calculada para la presencia de un electrón libre por átomo de metal.

Cuando la concentración de una disolución de un metal del bloque *s* en NH_3 líquido aumenta, la conductividad molar inicialmente disminuye, alcanzando un mínimo a ≈ 0.05 mol dm^{-3}. A partir de ahí, la conductividad molar aumenta y en disoluciones saturadas es comparable a la del propio metal. Dichas disoluciones saturadas ya no son azules y paramagnéticas, sino color bronce y diamagnéticas; son esencialmente «como un metal» y se han descrito como *metales expandidos*. Los datos de conductividad pueden describirse en función de:

- proceso 8.26 a bajas concentraciones;
- asociación de $M^+(solv)$ y $e^-(solv)$ a concentraciones de unos 0.05 mol dm^{-3};
- comportamiento parecido a metal a concentraciones más elevadas.

Sin embargo, para razonar el hecho de que la susceptibilidad magnética de las disoluciones *disminuye* al aumentar la concentración, es necesario acogerse al Equilibrio 8.27 a concentraciones más elevadas.

$$\left.\begin{aligned} 2M^+(solv) + 2e^-(solv) &\rightleftharpoons M_2(solv) \\ M(solv) + e^-(solv) &\rightleftharpoons M^-(solv) \end{aligned}\right\} \qquad (8.27)$$

Las disoluciones azules de metales alcalinos en NH_3 líquido se descomponen muy lentamente, liberando H_2 (Ecuación 8.28) al reducirse el disolvente.

$$2NH_3 + 2e^- \rightarrow 2[NH_2]^- + H_2 \qquad (8.28)$$

Aunque la Reacción 8.28 está favorecida termodinámicamente, hay una barrera cinética considerable. La descomposición está catalizada por muchos compuestos de metales del bloque *d*, por ejemplo agitando la disolución con un alambre de hierro oxidado. Las sales de amonio (que son ácidos fuertes en NH_3 líquido) se descomponen inmediatamente (Ecuación 8.29).

$$2[NH_4]^+ + 2e^- \rightarrow 2NH_3 + H_2 \qquad (8.29)$$

Las disoluciones diluidas de metales alcalinos en NH_3 líquido tienen muchas aplicaciones como agentes reductores; Las Reacciones 8.30 a 8.34 (en las cuales e^- representa el electrón generado en la Reacción 8.26) proporcionan ejemplos y otros se mencionan más adelante en este libro. En cada una de las Reacciones 8.30 a 8.34, el anión mostrado es aislado como la sal de un metal alcalino y el catión lo proporciona el metal alcalino disuelto en el NH_3 líquido.

$$2GeH_4 + 2e^- \rightarrow 2[GeH_3]^- + H_2 \qquad (8.30)$$

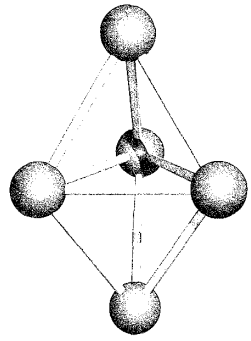


Fig. 8.3 El ion de Zintl $[Sn_5]^{2-}$ tiene una estructura de agrupamiento bipiramidal trigonal.

$$O_2 + e^- \rightarrow [O_2]^- \qquad (8.31)$$

$$O_2 + 2e^- \rightarrow [O_2]^{2-} \qquad (8.32)$$

$$[MnO_4]^- + e^- \rightarrow [MnO_4]^{2-} \qquad (8.33)$$

$$[Fe(CO)_5] + 2e^- \rightarrow [Fe(CO)_4]^{2-} + CO \qquad (8.34)$$

Las primeras rutas sintéticas para los *iones de Zintl* (*véase*) suponían la reducción de Ge, Sn o Pb en disoluciones de Na en NH_3 líquido. El método ha sido desarrollado con la adición del ligando macrocíclico criptando-222 (crypt-222) (*véase*) que encapsula el ion Na^+ y permite el aislamiento de sales del tipo $[Na(crypt\text{-}222]_2[Sn_5]$ (Ecuación 8.35). Los iones de Zintl producidos de esta manera incluyen $[Sn_5]^{2-}$ (Figura 8.3), $[Pb_5]^{2-}$ $[Pb_2Sb_2]^{2-}$, $[Bi_2Sn_2]^{2-}$, $[Ge_9]^{2-}$, $[Ge_9]^{4-}$ y $[Sn_9Tl]^{3-}$.

$$Sn \xrightarrow{\text{Na en } NH_3 \text{ líquido}} NaSn_{1.0-1.7}$$

$$\xrightarrow{\text{2,2,2-crypt en 1,2-etanodiamina}} [Na(crypt\text{-}222)]_2[Sn_5] \qquad (8.35)$$

Un desarrollo adicional en la síntesis de iones de Zintl ha sido el uso de la reacción de un exceso de Sn o Pb en disoluciones de Li en NH_3 líquido. Estas reacciones dan sales $[Li(NH_3)_4]^+$ de $[Sn_9]^{4-}$ y $[Pb_9]^{4-}$; estudiaremos más estos iones de Zintl en la .

Los metales del grupo 2 Ca, Sr y Ba se disuelven en NH_3 líquido para dar especies $[M(NH_3)_x]$ de color bronce y, para M = Ca, los datos de difracción de neutrones confirman la presencia de $[Ca(ND_3)_6]$ octaédrico. Aunque se obtienen disoluciones azul pálido cuando se añade Mg al NH_3, no se observa una completa disolución y no se han aislado aductos amino de Mg a partir de estas disoluciones. Sin embargo, combinando una aleación Hg/Mg (relación 22:1) con NH_3 líquido, se producen cristales de $[Mg(NH_3)_6Hg_{22}]$ que contienen unidades octaédricas $[Mg(NH_3)_6]$, alojadas en una red de Hg. Este material es superconductor (*véase*) con una temperatura crítica, T_c de 3.6 K.

Tabla 8.5 Potenciales estándar de reducción seleccionados (298 K) en amoniaco líquido en medio acuoso; la concentración de las disoluciones es 1 mol dm^{-3}. El valor de $E^\circ = 0.00$ V para el par H^+/H_2 se define por convenio.

Semiecuación de reducción	E°/V en disolución acuosa	E°/V en amoniaco líquido
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	−3.04	−2.24
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	−2.93	−1.98
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	−2.71	−1.85
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	−0.76	−0.53
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ (g, 1 bar)	0.00	0.00
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0.34	+0.43
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.80	+0.83

Reacciones redox en NH_3 líquido

Los potenciales de reducción para la reducción reversible de iones metálicos al correspondiente metal en disolución acuosa y en NH_3 líquido se dan en la Tabla 8.5. Obsérvese que los valores siguen la misma tendencia general, pero que la capacidad oxidante de cada ion metálico depende del disolvente. Los potenciales de reducción para los sistemas oxidantes no pueden obtenerse en NH_3 líquido debido a la facilidad con la que se oxida el disolvente.

La información deducida de los potenciales de reducción y de las energías de red y los datos de solubilidad, indica que H^+ y los iones M^{n+} del bloque *d* tienen energía de Gibbs de solvatación absoluta estándar más negativa en NH_3 que en H_2O; para iones metálicos alcalinos, los valores de ΔG°_{solv} son casi los mismos en los dos disolventes. Estos datos concuerdan con la observación de que la adición de NH_3 a disoluciones acuosas de los iones M^{n+} del bloque *d* tiene como resultado la formación de complejos amino tales como $[M(NH_3)_6]^{n+}$, mientras que los iones de los metales alcalinos no forman complejos con el NH_3.

8.7 Fluoruro de hidrógeno líquido

Propiedades físicas

El fluoruro de hidrógeno ataca la sílice del vidrio (Ecuación 8.36) desgastando de ese modo los matraces de reacción de vidrio y es solo relativamente reciente la aplicación del HF como disolvente no acuoso. Puede manejarse en recipientes de politetrafluoroetileno (PTFE) o, si está totalmente libre de agua, en equipamiento de Cu o metal Monel (una aleación de níquel).

$$4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2H_2O \qquad (8.36)$$

El fluoruro de hidrógeno tiene un intervalo líquido de 190 a 292.5 K (Figura 8.2); la permitividad relativa es 84 a 273 K, elevándose a 175 a 200 K. El fluoruro de hidrógeno líquido experimenta autoionización (Equilibrio 8.37) para el cual $K_{auto} \approx 2 \times 10^{-12}$ a 273 K.

$$3HF \rightleftharpoons [H_2F]^+ + [HF_2]^- \qquad (8.37)$$

La diferencia de electronegatividad de H ($\chi^P = 2.2$) y F ($\chi^P = 4.0$) tiene como resultado la presencia importante de enlace de hidrógeno intermolecular en el líquido. Se forman cadenas y anillos de diferentes tamaños y algunos de ellos, por ejemplo $(HF)_6$ cíclico, persisten en el vapor.

Comportamiento ácido-base en HF líquido

Utilizando la definición orientada por el disolvente introducida en la Sección 8.4, una especie que produce iones $[H_2F]^+$ en HF líquido es un ácido y una que produce $[HF_2]^-$ es una base.

Muchos compuestos orgánicos son solubles en HF líquido y, por ejemplo, en el caso de aminas y ácidos carboxílicos, la protonación de la especie orgánica acompaña la disolución (Ecuación 8.38). Las proteínas reaccionan inmediatamente con HF líquido y esto produce quemaduras muy graves en la piel.

$$MeCO_2H + 2HF \rightarrow [MeC(OH)_2]^+ + [HF_2]^- \qquad (8.38)$$

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

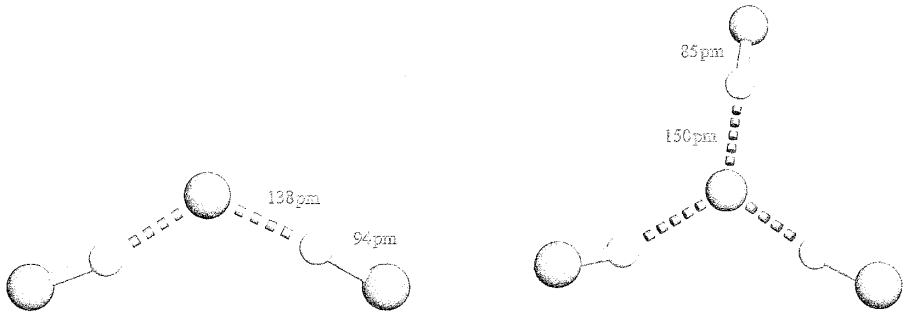
Cuadro 8.1 Estructura del anión $[HF_2]^-$

Las estructuras monocristalinas de varias sales que contienen $[HF_2]^-$ o $[DF_2]^-$ (es decir, especies deuteradas) han sido determinadas por técnicas de difracción de rayos X o de neutrones; entre ellas se encuentran: $[NH_4][HF_2]$, $Na[HF_2]$ $K[HF_2]$, $Rb[HF_2]$, $Cs[HF_2]$ y $Tl[HF_2]$.

El anión es lineal y su formación es consecuencia de que los átomos de H y de F están implicados en enlaces de hidrógeno fuertes:

$$\left[F{-}H{-}F\right]^-$$

En las estructuras en estado sólido presentadas, la longitud F---F es ≈227 pm. Este valor es más de dos veces la longitud del enlace H–F en HF (2 × 92 pm), pero un enlace de hidrógeno H···F siempre será más débil y más largo que un enlace covalente H–F de dos centros. Sin embargo, la comparación de valores da alguna indicación sobre la fuerza del enlace de hidrógeno en $[HF_2]^-$. (*Véanse también* **Figuras 4.29** y **8.4**).



(a) (b)

Fig. 8.4 Estructuras de los aniones (a) $[H_2F_3]^-$ y (b) $[H_3F_4]^-$, determinadas por difracción de rayos X a baja temperatura para las sales $[Me_4N]^+$. Las distancias dadas son los valores promedio para separaciones internucleares similares; el error experimental para cada distancia es ±3-6 pm [D. Mootz *et al.* (1987) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 544, p. 159]. Código de colores: F, verde; H, blanco.

La mayoría de las sales inorgánicas se convierten en los correspondientes fluoruros al disolverse en HF líquido, pero solo unas cuantas son solubles. Los fluoruros de los metales del bloque *s*, plata y talio(I) se disuelven para dar sales como $K[HF_2]$ y $K[H_2F_3]$ y así, muestran carácter básico en HF líquido. Estudios del sistema Me_4NF–HF en un rango de composición y temperatura ponen de manifiesto la formación de compuestos de composición $Me_4NF \cdot nHF$ (n = 2, 3, 5 o 7). Los estudios de difracción de rayos X para compuestos con n = 2, 3 o 5 han confirmado las estructuras de $[H_2F_3]^-$ (Figura 8.4a), $[H_3F_4]^-$ (Figura 8.4b) y $[H_5F_6]^-$, en las cuales un rasgo importante es el fuerte enlace de hidrógeno (*véase*).

Entre los fluoruros moleculares, CF_4 y SiF_4 son insolubles en HF líquido, pero los aceptores de F^- como AsF_5 y SbF_5 se disuelven según la Ecuación 8.39 para dar disoluciones muy ácidas. Los aceptores de fluoruro menos fuertes, como BF_3, funcionan como ácidos débiles en HF líquido (Ecuación 8.40); PF_5 se comporta como un ácido *muy* débil (Ecuación 8.41). Por otra parte, ClF_3 y BrF_3 actúan como dadores de F^- (Ecuación 8.42) y se comportan como bases.

$$EF_5 + 2HF \rightleftharpoons [H_2F]^+ + [EF_6]^- \quad E = As \text{ o } Sb \qquad (8.39)$$

$$BF_3 + 2HF \rightleftharpoons [H_2F]^+ + [BF_4]^- \qquad (8.40)$$

$$PF_5 + 2HF \rightleftharpoons [H_2F]^+ + [PF_6]^- \qquad (8.41)$$

$$BrF_3 + HF \rightleftharpoons [BrF_2]^+ + [HF_2]^- \qquad (8.42)$$

Muy pocos ácidos próticos pueden exhibir comportamiento ácido en HF líquido debido a la competición entre HF y el soluto como dadores de H^+; el ácido perclórico y el fluorosulfónico (Ecuación 8.43) *sí* que actúan como ácidos.

$$HOSO_2F + HF \rightleftharpoons [H_2F]^+ + [SO_3F]^- \qquad (8.43)$$

Con SbF_5, el HF forma un *superácido* (Ecuación 8.44) que puede protonar bases *muy* débiles como los hidrocarburos (*véase*).

$$2HF + SbF_5 \rightleftharpoons [H_2F]^+ + [SbF_6]^- \qquad (8.44)$$

Electrólisis en HF líquido

La electrólisis en HF líquido es una importante ruta preparativa para compuestos tanto inorgánicos como orgánicos que contienen flúor, muchos de los cuales son difíciles de obtener por otras vías. La oxidación anódica en HF líquido supone la Semirreacción 8.45 y, con NH_4F como sustrato, los productos de la fluoración posterior son NFH_2, NF_2H y NF_3.

$$2F^- \rightleftharpoons F_2 + 2e^- \qquad (8.45)$$

La oxidación anódica del agua da OF_2, la de SCl_2 da SF_6, la de ácido acético da CF_3CO_2H y la de trimetilamina produce $(CF_3)_3N$.

8.8 Ácido sulfúrico

Propiedades físicas

En la Tabla 8.6 se dan propiedades físicas seleccionadas del H_2SO_4; es líquido a 298 K y el intervalo líquido tan grande (Figura 8.2) contribuye a que sea un disolvente no acuoso ampliamente utilizado. Las desventajas del H_2SO_4 líquido son su viscosidad elevada (27 veces la del agua a 298 K) y su elevado valor de ΔH°_{vap}. Ambas propiedades tienen su origen en la extensión del enlace de hidrógeno intermolecular y hacen que sea difícil eliminarlo de las mezclas de reacción por evaporación. La diso-

Tabla 8.6 Propiedades físicas seleccionadas del ácido sulfúrico, H_2SO_4.

Propiedad/unidades	Valor
Punto de fusión/K	283.4
Punto de ebullición/K	≈603
Densidad del líquido/g cm^{-3}	1.84
Permitividad relativa	110 (a 292 K)
Constante de autoionización	2.7×10^{-4} (a 298 K)

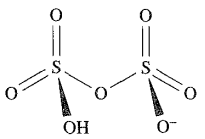
lución de un soluto en H_2SO_4 es favorable solo si pueden establecerse nuevas interacciones para compensar la pérdida de los abundantes enlaces de hidrógeno. Generalmente, esto solo es posible si el soluto es iónico.

El valor de la constante de equilibrio para el Proceso de autoionización 8.46 es particularmente grande. Además, otros equilibrios como el 8.47 están implicados en menor medida.

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons [H_3SO_4]^+ + [HSO_4]^-$$

$$K_{\text{autoionización}} = 2.7 \times 10^{-4} \quad (8.46)$$

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons [H_3O]^+ + [HS_2O_7]^- \quad K = 5.1 \times 10^{-5} \quad (8.47)$$



(8.12)

Comportamiento ácido-base en H_2SO_4 líquido

El ácido sulfúrico es un disolvente ácido muy fuerte y la mayor parte de los demás «ácidos» son neutros o se comportan como bases en él; ya hemos observado el comportamiento básico del HNO_3. La transferencia inicial de protón (Ecuación 8.8) lleva a la formación del «ácido protonado» $[H_2NO_3]^+$ y, en tales casos, la especie resultante a menudo elimina agua (Ecuación 8.9). Y, de ahí, la protonación posterior del H_2O (Ecuación 8.10).

La naturaleza de tales reacciones puede examinarse por medio de una ingeniosa combinación de medidas crioscópicas y conductimétricas. La crioscopía da ν, el número *total* de partículas producidas por molécula de soluto. La movilidad iónica† de $[H_3SO_4]^+$ y $[HSO_4]^-$ es muy elevada y la conductividad en H_2SO_4 es debida casi por completo a la presencia de $[H_3SO_4]^+$ y/o $[HSO_4]^-$. Estos iones llevan la corriente eléctrica por mecanismos de intercambio de protones, evitando así la necesidad de migración a través del disolvente viscoso. Las medidas de conductividad nos proporcionan γ, el número de iones $[H_3SO_4]^+$ o $[HSO_4]^-$ producidos por molécula de soluto. Para una disolución de ácido acético en H_2SO_4 los experimentos muestran que $\nu = 2$ y $\gamma = 1$, lo que está de acuerdo con la Reacción 8.48.

$$MeCO_2H + H_2SO_4 \rightarrow [MeC(OH)_2]^+ + [HSO_4]^- \quad (8.48)$$

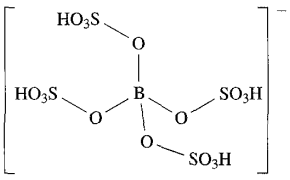
Para el ácido nítrico, $\nu = 4$ y $\gamma = 2$ que corresponde a la Reacción 8.49 y para el ácido bórico, $\nu = 6$ y $\gamma = 2$, de acuerdo con la Reacción 8.50.

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow [NO_2]^+ + [H_3O]^+ + 2[HSO_4]^- \quad (8.49)$$

$$H_3BO_3 + 6H_2SO_4 \rightarrow [B(HSO_4)_4]^- + 3[H_3O]^+ + 2[HSO_4]^- \quad (8.50)$$

† Para una discusión sobre el transporte de iones, *véase*: P. Atkins and J. de Paula (2002) *Atkins' Physical Chemistry*, 7th edn, Oxford University Press, Oxford, Capítulo 24; J. Burgess (1999) *Ions in Solution: Basic Principles of Chemical Interactions*, 2nd edn, Horwood Publishing, Westergate, Capítulo 2.

Para que se forme el ion $[B(HSO_4)_4]^-$ (**8.13**), $H[B(HSO_4)_4]$ debe actuar como ácido fuerte en disolución de H_2SO_4; $H[B(HSO_4)_4]$ es un ácido más fuerte incluso que HSO_3F (*véase*). Las constantes de ionización (en H_2SO_4) para HSO_3F y $H[B(HSO_4)_4]$ son 3×10^{-3} y 0.4, respectivamente.



(8.13)

La especie «$H[B(HSO_4)_4]$» no ha sido aislada como un compuesto puro, pero puede prepararse una disolución de este ácido disolviendo ácido bórico en *ácido sulfúrico fumante* (Ecuación 8.51) (*véase*) y puede ser valorado por conductimetría frente a una disolución de una base fuerte como $KHSO_4$ (Ecuación 8.52).

$$H_3BO_3 + 2H_2SO_4 + 3SO_3 \rightarrow [H_3SO_4]^+ + [B(HSO_4)_4]^- \quad (8.51)$$

$$H[B(HSO_4)_4] + KHSO_4 \rightarrow K[B(HSO_4)_4] + H_2SO_4 \quad (8.52)$$

En una *valoración conductimétrica*, el punto final se encuentra siguiendo los cambios en la conductividad eléctrica de la disolución‡.

Pocas especies funcionan como ácidos fuertes en un medio de H_2SO_4; el ácido perclórico (un ácido fuerte en disolución acuosa) está esencialmente no ionizado en H_2SO_4 y se comporta como un ácido solo muy débil.

En algunos casos (en contraste con la Ecuación 8.48), los cationes formados a partir de ácidos carboxílicos son inestables, por ejemplo HCO_2H y $H_2C_2O_4$ (Ecuación 8.53) se descomponen con pérdida de CO.

$$\begin{matrix} CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{matrix} + H_2SO_4 \longrightarrow CO + CO_2 + [H_3O]^+ + [HSO_4]^- \quad (8.53)$$

8.9 Ácido fluorosulfónico

Propiedades físicas

La Tabla 8.7 da algunas de las propiedades físicas del ácido fluorosulfónico,* HSO_3F, **8.14**; tiene un intervalo líquido relativamente grande (Figura 8.2) y una elevada constante dieléctrica. Es bastante menos viscoso que el H_2SO_4 (por un factor de ≈ 16)

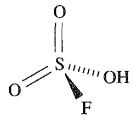
‡ Para una introducción a las valoraciones conductimétricas, *véase*: C. E. Housecroft and E. C. Constable (2002) *Chemistry*, 2nd edn, Prentice Hall, Harlow, Capítulo 18.

* El ácido fluorosulfónico también se llama ácido fluorosulfúrico y el nombre IUPAC es fluorotrioxosulfato de hidrógeno.

Tabla 8.7 Propiedades físicas seleccionadas del ácido fluorosulfónico, HSO_3F.

Propiedad/unidades	Valor
Punto de fusión/K	185.7
Punto de ebullición/K	438.5
Densidad del líquido/g cm^{-3}	1.74
Permitividad relativa	120 (a 298 K)
Constante de autoionización	4.0×10^{-8} (a 298 K)

y, como H_2SO_4 pero a diferencia de HF, puede manejarse en aparatos de vidrio.



(8.14)

La Ecuación 8.54 muestra la autoionización de HSO_3F.

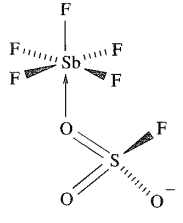
$$2HSO_3F \rightleftharpoons [H_2SO_3F]^+ + [SO_3F]^- \qquad (8.54)$$

Superácidos

A los ácidos extraordinariamente fuertes, capaces de protonar incluso los hidrocarburos, se les llama *superácidos* e incluyen mezclas de HF y SbF_5 (Ecuación 8.44) y de HSO_3F y SbF_5 (Ecuación 8.55). Esta última mezcla se denomina *ácido mágico* (uno de los ácidos más fuertes que se conocen) y está disponible comercialmente con ese nombre. El fluoruro de antimonio(V) es un ácido de Lewis fuerte y forma un aducto con F^- (de HF) o $[SO_3F]^-$ (de HSO_3F). La Figura 8.5 muestra la estructura determinada por cristalografía del aducto relacionado $SbF_5OSO(OH)CF_3$.

$$2HSO_3F + SbF_5 \rightleftharpoons [H_2SO_3F]^+ + [F_5SbOSO_2F]^- \qquad (8.55)$$

8.15



(8.15)

El Equilibrio 8.55 es una simplificación del sistema SbF_5-HSO_3F, pero representa el sistema lo suficiente para la mayoría de los casos. Las especies presentes dependen de la relación SbF_5:HSO_3F y, para concentraciones mayores de SbF_5, pueden existir especies entre las que se incluyen $[SbF_6]^-$, $[Sb_2F_{11}]^{2-}$, HS_2O_6F y HS_3O_9F.

En medios superácidos, los hidrocarburos actúan como bases y ésta es una ruta importante para la formación de iones carbenio;† por ejemplo, la desprotonación de 2-metilpropano da el ion trimetilcarbenio (Ecuación 8.56). Los haluros de fósforo(III) pueden convertirse en cationes fosfonio $[HPX_3]^+$, el ácido carbónico en el catión inestable $[C(OH)_3]^+$ y $Fe(CO)_5$ en $[HFe(CO)_5]^+$.

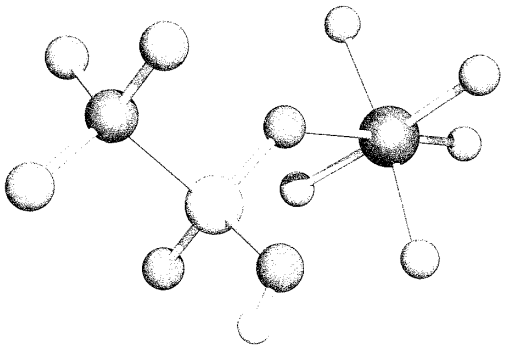


Fig. 8.5 Estructura en estado sólido (difracción de rayos X) de $SbF_5OSO(OH)CF_3$ [D. Mootz *et al.* (1991) *Z. Naturforsch., Teil B*, vol. 46, p. 1659]. Código de colores: Sb, marrón; F, verde; S, amarillo; O, rojo; C, gris; H, blanco.

$$Me_3CH + [H_2SO_3F]^+ \rightarrow [Me_3C]^+ + H_2 + HSO_3F \qquad (8.56)$$

8.10 Trifluoruro de bromo

En esta sección y en la siguiente vamos a considerar dos disolventes *apróticos* no acuosos.

Propiedades físicas

El trifluoruro de bromo es un líquido de color amarillo pálido a 298 K; se dan propiedades físicas seleccionadas en la Tabla 8.8 y el compuesto se estudia de nuevo en la . El trifluoruro de bromo es un agente de fluoración extraordinariamente potente y funciona con prácticamente todas las especies que se disuelven en él. Sin embargo, el cuarzo sólido es estable cinéticamente frente a BrF_3 y el disolvente puede ser manejado en vasos de cuarzo. Otra posibilidad es utilizar recipientes de metal (por ejemplo, Ni); la superficie del metal queda protegida por una capa delgada del fluoruro metálico.

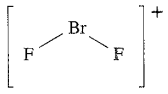
La autoionización propuesta para el BrF_3 (Ecuación 8.57) ha sido confirmada por el aislamiento y caracterización de ácidos y bases y por su valoración conductimétrica (*véase* a continuación). Utilizando las definiciones ácido-base orientadas por el disolvente, un ácido en BrF_3 es una especie que produce $[BrF_2]^+$ (**8.16**) y una base es la que da $[BrF_4]^-$ (**8.17**).

$$2BrF_3 \rightleftharpoons [BrF_2]^+ + [BrF_4]^- \qquad (8.57)$$

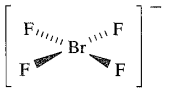
† Un ion *carbenio* se llama también *carbocatión*; el nombre más antiguo de ion *carbonio* también se utiliza.

Tabla 8.8 Propiedades físicas seleccionadas del trifluoruro de bromo, BrF_3.

Propiedad/unidades	Valor
Punto de fusión/K	281.8
Punto de ebullición/K	408
Densidad del líquido/g cm^{-3}	2.49
Permitividad relativa	107
Constante de autoionización	8.0×10^{-3} (a 281.8 K)



(8.16)



(8.17)

Comportamiento de las sales de fluoruro y los fluoruros moleculares en BrF_3

El trifluoruro de bromo actúa como un ácido de Lewis aceptando fácilmente F^-. Al disolverlos en BrF_3, los fluoruros de los metales alcalinos, BaF_2 y AgF se combinan con el disolvente para dar sales que contienen el anión $[BrF_4]^-$, por ejemplo $K[BrF_4]$ (Ecuación 8.58), $Ba[BrF_4]_2$ y $Ag[BrF_4]$. Por otra parte, si el fluoruro soluto es un aceptor de F^- más fuerte que BrF_3, pueden formarse sales que contienen $[BrF_2]^+$, por ejemplo las Ecuaciones 8.59-8.61.

$$KF + BrF_3 \rightarrow K^+[BrF_4]^- \quad (8.58)$$

$$SbF_5 + BrF_3 \rightarrow [BrF_2]^+ + [SbF_6]^- \quad (8.59)$$

$$SnF_4 + 2BrF_3 \rightarrow 2[BrF_2]^+ + [SnF_6]^{2-} \quad (8.60)$$

$$AuF_3 + BrF_3 \rightarrow [BrF_2]^+ + [AuF_4]^- \quad (8.61)$$

Las medidas conductimétricas de disoluciones que contienen $[BrF_2][SbF_6]$ y $Ag[BrF_4]$, o $[BrF_2]_2[SnF_6]$ y $K[BrF_4]$ presentan mínimos para relaciones molares de reactantes 1:1 y 1:2, respectivamente. Estos datos apoyan la formulación de las Reacciones de neutralización 8.62 y 8.63.

$$[BrF_2][SbF_6] + Ag[BrF_4] \rightarrow Ag[SbF_6] + 2BrF_3 \quad (8.62)$$

$$[BrF_2]_2[SnF_6] + 2K[BrF_4] \rightarrow K_2[SnF_6] + 4BrF_3 \quad (8.63)$$

Reacciones en BrF_3

La mayor parte de la química estudiada en medios de BrF_3 supone reacciones de fluoración y la preparación de especies con un elevado grado de fluoración. Por ejemplo, la sal $Ag[SbF_6]$ puede prepararse en BrF_3 líquido a partir de Ag y Sb elementales en relación molar 1:1 (Ecuación 8.64), mientras que $K_2[SnF_6]$ se produce al combinar KCl y Sn en relación molar 2:1 en BrF_3 líquido (Ecuación 8.65).

$$Ag + Sb \xrightarrow{\text{en } BrF_3} Ag[SbF_6] \quad (8.64)$$

$$2KCl + Sn \xrightarrow{\text{en } BrF_3} K_2[SnF_6] \quad (8.65)$$

A diferencia de la situación para H_2SO_4, donde ya se vio que resulta difícil separar los productos de reacción del disolvente por evaporación, el BrF_3 puede eliminarse *a vacío* ($\Delta H^\circ_{vap} = 47.8$ kJ mol^{-1}). La síntesis de muchos otros derivados de flúor inorgánicos puede llevarse a cabo de manera análoga a las Reacciones 8.64 u 8.65; las Ecuaciones 8.66-8.69 dan más ejemplos.

$$Ag + Au \xrightarrow{\text{en } BrF_3} Ag[AuF_4] \quad (8.66)$$

$$KCl + VCl_4 \xrightarrow{\text{en } BrF_3} K[VF_6] \quad (8.67)$$

$$2ClNO + SnCl_4 \xrightarrow{\text{en } BrF_3} [NO]_2[SnF_6] \quad (8.68)$$

$$Ru + KCl \xrightarrow{\text{en } BrF_3} K[RuF_6] \quad (8.69)$$

Algunos de los compuestos preparados por este método pueden también sintetizarse utilizando F_2 como agente de fluoración, pero el uso de F_2 requiere en general temperaturas de reacción más elevadas y las reacciones no son siempre tan específicas respecto al producto.

Entre los disolventes no acuosos que se comportan de forma similar al BrF_3 por el hecho de ser buenos agentes oxidantes y de fluoración, están ClF_3, BrF_5 e IF_5.

8.11 Tetraóxido de dinitrógeno

Propiedades físicas

Los datos de la Tabla 8.9 y de la Figura 8.2 ponen de relieve el intervalo líquido tan pequeño del N_2O_4. A pesar de esto y de la baja permitividad relativa (que lo hace un disolvente poco adecuado para la mayoría de los compuestos inorgánicos), los usos preparativos del N_2O_4 justifican su inclusión en este capítulo.

$$N_2O_4 \rightleftharpoons [NO]^+ + [NO_3]^- \quad (8.70)$$

El proceso de autoionización propuesto para el N_2O_4 se da en la Ecuación 8.70, pero los datos de conductividad indican que esto solo puede ocurrir en una extensión muy pequeña; faltan pruebas físicas para este equilibrio. Sin embargo, la presencia de $[NO_3]^-$ en el disolvente es indicada por el rápido intercambio de ion nitrato entre N_2O_4 líquido y $[Et_4N][NO_3]$ (que es soluble debido a que su energía de red es muy baja). En términos de la definición ácido-base orientada en el disolvente, el comportamiento ácido en N_2O_4 se caracteriza por la producción de $[NO]^+$ y el compor-

Tabla 8.9 Propiedades físicas seleccionadas del tetraóxido de dinitrógeno, N_2O_4.

Propiedad/unidades	Valor
Punto de fusión/K	261.8
Punto de ebullición/K	294.2
Densidad del líquido/g cm^{-3}	1.49 (a 273 K)
Permitividad relativa	2.42 (a 291 K)

APLICACIONES

Cuadro 8.2 N_2O_4 líquido como combustible en las misiones Apolo

En las misiones Apolo a la Luna, se necesitaba un combustible que fuese adecuado para aterrizar y despegar de la superficie de la Luna. El combustible elegido fue una mezcla de N_2O_4 líquido y derivados de hidrazina (N_2H_4). El tetraóxido de dinitrógeno es un oxidante fuerte y el contacto con, por ejemplo, $MeNHNH_2$ conduce a la inmediata oxidación de este último:

$$5N_2O_4 + 4MeNHNH_2 \rightarrow 9N_2 + 12H_2O + 4CO_2$$

La reacción es muy exotérmica y, a las temperaturas de operación, todos los productos son gases.

La seguridad es de suma importancia; obviamente los combustibles no deben estar en contacto entre sí antes del momento necesario en el despegue o aterrizaje. Además, $MeNHNH_2$ es muy tóxico.

tamiento básico por la formación de $[NO_3]^-$. Esta terminología supone que se da el Equilibrio 8.70. Unas pocas reacciones en N_2O_4 líquido pueden razonarse en términos del Equilibrio 8.71, pero no hay evidencias físicas para confirmar esta propuesta.

$$N_2O_4 \rightleftharpoons [NO_2]^+ + [NO_2]^- \qquad (8.71)$$

Reacciones en N_2O_4

Las reacciones que se llevan a cabo en N_2O_4 líquido en general hacen uso del hecho de que el N_2O_4 es un buen agente oxidante (*véase*) y de nitración. Los metales electropositivos como Li y Na reaccionan en N_2O_4 líquido liberando NO (Ecuación 8.72).

$$Li + N_2O_4 \rightarrow LiNO_3 + NO \qquad (8.72)$$

Los metales menos reactivos pueden reaccionar rápidamente si hay presente ClNO, $[Et_4N][NO_3]$ o un dador orgánico como MeCN. Estas observaciones pueden explicarse de la manera siguiente.

- ClNO puede considerarse un ácido muy débil en N_2O_4 líquido y por tanto potencia la reacción con metales (Ecuación 8.73).

$$Sn + 2ClNO \xrightarrow{\text{en } N_2O_4 \text{ líquido}} SnCl_2 + 2NO \qquad (8.73)$$

- $[Et_4N][NO_3]$ funciona como una base en N_2O_4 líquido y su acción sobre metales como Zn y Al viene de la formación de complejos nitrato (Ecuación 8.74) análogos a los complejos hidroxo en un sistema acuoso; La Figura 8.6 muestra la estructura de $[Zn(NO_3)_4]^{2-}$.

$$Zn + 2[Et_4N][NO_3] + 2N_2O_4 \rightarrow [Et_4N]_2[Zn(NO_3)_4] + 2NO \qquad (8.74)$$

- Las moléculas orgánicas dadoras parecen facilitar las reacciones con metales aumentando el grado de autoionización del disolvente como resultado de la formación de aductos con el catión $[NO]^+$; por ejemplo, el Cu se disuelve en N_2O_4 líquido/MeCN según la Ecuación 8.75 y el Fe se comporta de manera similar disolviéndose para dar $[NO][Fe(NO_3)_4]$.

$$Cu + 3N_2O_4 \xrightarrow{\text{en presencia de MeCN}} [NO][Cu(NO_3)_3] + 2NO \qquad (8.75)$$

La presencia de cationes $[NO]^+$ en compuestos como $[NO][Cu(NO_3)_3]$, $[NO][Fe(NO_3)_4]$, $[NO]_2[Zn(NO_3)_4]$ y $[NO]_2[Mn(NO_3)_4]$ está confirmada por la aparición de una absorción característica (ν_{NO}) a $\approx 2300\ cm^{-1}$ en el espectro infrarrojo de estos complejos.

De la misma manera que puede ocurrir la hidrólisis de un compuesto en agua (*véase*), la solvolisis como la Reacción 8.76 puede tener lugar en N_2O_4 líquido. Dichas reacciones son importantes desde el punto de vista sintético como rutas a nitratos metálicos *anhidros*.

$$ZnCl_2 + 2N_2O_4 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2ClNO \qquad (8.76)$$

En muchas de las reacciones llevadas a cabo en N_2O_4 líquido, los productos son solvatos, por ejemplo $[Fe(NO_3)_3] \cdot 1.5N_2O_4$, $[Cu(NO_3)_2] \cdot N_2O_4$, $[Sc(NO_3)_2] \cdot 2N_2O_4$ e $[Y(NO_3)_3]$. Tales formulaciones pueden, en algunos casos, ser correctas si hay moléculas de N_2O_4 presentes, análogas a las moléculas de agua de cristalización en cristales aislados de un sistema acuoso. Sin embargo, los resultados de estudios por difracción de rayos X de

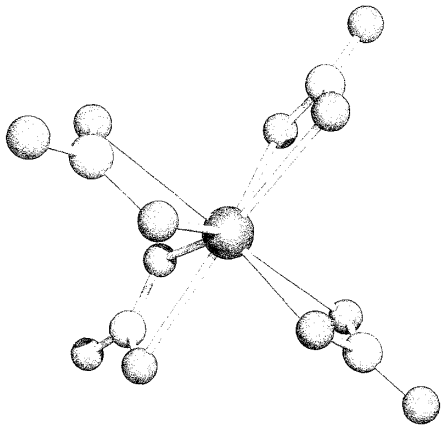


Fig. 8.6 Estructura en estado sólido (difracción de rayos X) del anión $[Zn(NO_3)_4]^{2-}$ en la sal $[Ph_4As]_2[Zn(NO_3)_4]$. Cada ligando $[NO_3]^-$ está coordinado al centro Zn(II) a través de dos átomos de O, con una interacción Zn-O corta (promedio 206 pm) y una larga (promedio 258 pm) [C. Bellitto *et al.* (1976) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 989]. *Código de colores:* Zn, marrón; N, azul; O, rojo.

algunos compuestos solvatados, ilustran la presencia, no de moléculas de N_2O_4, sino de iones $[NO]^+$ y $[NO_3]^-$. Dos de los primeros ejemplos caracterizados por cristalografía fueron $[Sc(NO_3)_3]\cdot 2N_2O_4$ y $[Y(NO_3)_3]\cdot 2N_2O_4$, para los cuales se confirmaron las fórmulas $[NO]_2[Sc(NO_3)_5]$ y $[NO]_2[Y(NO_3)_5]$. En el anión $[Y(NO_3)_5]^{2-}$, el centro de Y(III) tiene coordinación 10 con ligandos nitrato didentados, mientras que en $[Sc(NO_3)_5]^{2-}$, el centro Sc(III) tiene coordinación 9 en la que un ligando $[NO_3]^-$ es monodentado (*véase también*).

8.12 Líquidos iónicos

El uso de *líquidos iónicos* (también denominados *sales fundidas*) como medio de reacción es un área relativamente nueva, aunque las condiciones en estado fundido han sido bien establecidas en procesos industriales (por ejemplo, el proceso Downs,) durante muchos años. Mientras que algunas «sales fundidas» están calientes como el término sugiere, otras operan a temperatura ambiente y resulta más adecuado el término «líquidos iónicos». Esta sección proporciona solo una breve introducción a un área que tiene implicaciones en la química verde (*véase*).

El término *eutéctico* se encuentra normalmente en este campo. La razón para formar una mezcla eutéctica es proporcionar un sistema fundido a una temperatura de trabajo conveniente. Por ejemplo, el punto de fusión de NaCl es 1073 K, pero se rebaja si se añade $CaCl_2$, como en el proceso Downs.

> Un *eutéctico* es una mezcla de dos sustancias que se caracteriza por un punto de fusión definido más bajo que el de cualquiera de los componentes; un eutéctico se comporta como si fuese una única sustancia.

Sistemas disolventes de sales fundidas

Cuando una sal iónica como NaCl funde, la red iónica (*véase*) colapsa, pero todavía se retiene algo de orden. La evidencia para esto viene de los patrones de difracción de rayos X, a partir de los cuales las *funciones de distribución radial* revelan que el número de coordinación promedio (con respecto a las interacciones catión- anión) de cada ion en NaCl líquido es ≈ 4, comparado con 6 en la red cristalina. Para interacciones catión-catión o anión-anión, el número de coordinación es más elevado, aunque, como en el estado sólido, las distancias internucleares son mayores que para las separaciones catión-anión. La transición sólido a líquido está acompañada por un aumento de volumen de $\approx$10-15%. El número de iones en el estado fundido puede determinarse de forma similar a la descrita en la Sección 8.8 para los sistemas de H_2SO_4; en NaCl fundido, $v = 2$.

Otros haluros de metales alcalinos se comportan de manera similar al NaCl, pero los haluros metálicos en los que el enlace tiene una contribución covalente importante (por ejemplo, haluros de Hg(II)) forman sistemas fundidos en los que se establecen equilibrios como el 8.77. En estado sólido, $HgCl_2$ forma una red molecular; $HgBr_2$ (red de CdI_2 distorsionada) y HgI_2 adoptan estructuras en capas.

$$2HgBr_2 \rightleftharpoons [HgBr]^+ + [HgBr_3]^- \qquad (8.77)$$

En términos de la descripción ácido-base orientada por el disolvente en disolventes no acuosos, la Ecuación 8.77 pone de manifiesto que, en $HgBr_2$ fundido, puede considerarse que las especies que producen iones $[HgBr]^+$ actúan como ácidos y las que proporcionan iones $[HgBr_3]^-$ funcionan como bases. En la mayor parte de las sales fundidas, sin embargo, la aplicación de este tipo de definición ácido-base no es adecuada.

Un grupo importante de sales fundidas con temperaturas de operación más convenientes contienen el ion tetracloroaluminato, $[AlCl_4]^-$; un ejemplo es la mezcla NaCl-Al_2Cl_6. El punto de fusión de Al_2Cl_6 es 463 K (a 2.5 bar) y su adición a NaCl (punto de fusión, 1073 K) tiene como resultado un medio 1:1 con un punto de fusión de 446 K. En este y otros sistemas fundidos Al_2Cl_6-cloruro de metal alcalino, se establecen los Equilibrios 8.78 y 8.79, con la formación adicional de $[Al_3Cl_{10}]^-$ (*véase*).

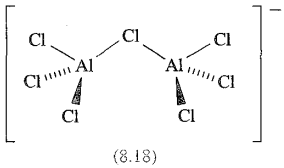
$$Al_2Cl_6 + 2Cl^- \rightleftharpoons 2[AlCl_4]^- \qquad (8.78)$$

$$2[AlCl_4]^- \rightleftharpoons [Al_2Cl_7]^- + Cl^- \qquad (8.79)$$

Líquidos iónicos a temperatura ambiente

Otro sistema bien establecido y útil consiste en Al_2Cl_6 con una sal orgánica como cloruro de butilpiridinio, [pyBu]Cl; la Reacción 8.80 tiene lugar para dar [pyBu][$AlCl_4$], **8.4** y en estado fundido, el ion $[Al_2Cl_7]^-$, **8.18**, se forma de acuerdo con el Equilibrio 8.79. En estado sólido, los datos de difracción de rayos X para varias sales ponen de manifiesto que $[Al_2Cl_7]^-$ puede adoptar una conformación eclipsada o alternada (Figura 8.7). Los datos de espectroscopía Raman (*véase*) han demostrado que $[Al_2Cl_7]^-$ es una especie más dominante en Al_2Cl_6-[pyBu]Cl fundido que en sistemas Al_2Cl_6-cloruro de metal alcalino.

$$Al_2Cl_6 + 2[pyBu]Cl \rightleftharpoons 2[pyBu][AlCl_4] \qquad (8.80)$$



(8.18)

Lo bueno de [pyBu][$AlCl_4$] y sistemas similares (*véase* a continuación) es que son líquidos conductores por debajo de 373 K. Son extraordinariamente valiosos como disolventes iónicos, disolviendo una gran variedad de compuestos inorgánicos y orgánicos. Otras propiedades ventajosas son su intervalo líquido grande, elevada estabilidad térmica, presión de vapor despreciable (lo que permite la separación de productos por destilación) y el hecho de que no son inflamables. En términos de volatilidad, los líquidos iónicos tienen una ventaja «verde» (*véase*) respecto a los disolventes orgánicos y están siendo utilizados actualmente en lugar de los disolventes orgánicos en una gran variedad de transformaciones que incluyen reacciones de Diels-Alder,

APLICACIONES

Cuadro 8.3 Recursos medioambientales y biológicos

Química verde

Con el constante impulso de proteger el medio ambiente, la «química verde» se encuentra actualmente a la vanguardia de la investigación y está empezando a ser aplicada en la industria. En su *Programa de Química Verde*, la Agencia americana para la protección del medio ambiente (EPA) define la química verde como la «química para la prevención de la contaminación y el diseño de productos y procesos químicos que reducen o eliminan el uso de sustancias peligrosas». El Consejo europeo de la industria química (CEFIC) trabaja a través de su programa *Sustech* para desarrollar tecnologías sostenibles. Algunos de los objetivos de la química verde son el uso de materias primas renovables, el uso de sustancias químicas menos peligrosas en la industria, el uso de nuevos disolventes para sustituir, por ejemplo, los disolventes orgánicos clorados y volátiles, la reducción en el consumo de energía de los procesos comerciales y la reducción de los residuos químicos en procesos industriales.

Anastas y Warner (*véase* **bibliografía adicional**) han desarrollado 12 principios de química verde que ponen claramente de manifiesto los retos venideros para los químicos de la industria y la investigación:

- Es mejor evitar los residuos que tratarlos o limpiarlos una vez producidos.
- Los métodos sintéticos deberían ser diseñados para potenciar al máximo la incorporación de todo el material utilizado en el proceso, en el producto final.
- Siempre que sea viable, las metodologías sintéticas deberían diseñarse para usar y generar sustancias que posean poca o nula toxicidad para la salud humana y para el medio ambiente.
- Los productos químicos deberían ser diseñados para conservar la eficacia de su función y al mismo tiempo reducir la toxicidad.
- La utilización de sustancias auxiliares (por ejemplo, disolventes, agentes de separación) debería hacerse innecesaria siempre que sea posible e inocua cuando se utilicen.
- Las necesidades energéticas deberían reconocerse por su impacto medioambiental y económico y deberían ser minimizadas. Los métodos sintéticos deberían llevarse a cabo a temperatura y presión ambiente.
- La materia prima debería ser renovable en lugar de agotable siempre que sea técnica y económicamente viable.
- La derivatización que no sea necesaria (por ejemplo, etapas de protección/desprotección) debería evitarse siempre que sea posible.
- Los reactivos catalíticos (lo más selectivos posible) son mejores que los reactivos estequiométricos.
- Los productos químicos deberían diseñarse de manera que una vez realizada su función no persistan en el medio ambiente sino que se descompongan en productos de degradación inocuos.
- Las metodologías analíticas tienen que ser desarrolladas más a fondo para permitir el seguimiento y control en tiempo real y durante el proceso antes de la formación de sustancias peligrosas.
- Las sustancias y la forma de una sustancia utilizada en un proceso químico debería elegirse para minimizar el riesgo potencial de accidentes químicos, incluyendo escapes, explosiones e incendios.

En el comienzo del siglo veintiuno, la química verde representa un paso hacia un futuro sostenible. La revista *Química Verde* (publicada por la Royal Society of Chemistry desde 1999) es un foro para avances clave en este área y en la actualidad se dispone comercialmente de «líquidos iónicos para la química verde». La American Chemical Society trabaja en asociación con el Instituto de Química Verde para «prevenir la contaminación en el futuro por medio de la investigación química y la educación». En EEUU, se iniciaron en 1995 los Premios presidenciales de Química Verde para estimular el desarrollo de tecnologías verdes tanto a nivel académico como comercial (*véase* **Cuadro 14.1**).

Bibliografía adicional

P. T. Anastas and J. C. Warner (1998) *Green Chemistry Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford.

M. C. Cann and M. E. Connelly (2000) *Real World Cases in Green Chemistry*, American Chemical Society, Washington, DC.

J. H. Clark and D. Macquarrie, eds (2002) *Handbook of Green Technology*, Blackwell Science, Oxford.

A. Matlack (2003) *Green Chemistry*, p. G7 – «Algunas tendencias recientes y problemas en química verde».

R. D. Rogers and K. R. Seddon, eds (2002) *Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry*, Oxford University Press, Oxford.

http://www.epa.gov/greenchemistry

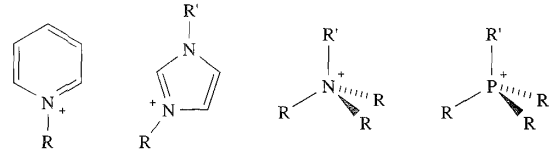
http://www.cefic.be/sustech

http://www.chemistry.org/greenchemistryinstitute

Véase también la bibliografía al final del capítulo sobre «líquidos iónicos» y «fluidos supercríticos».

alquilaciones y acilaciones de Friedel-Crafts y reacciones de Heck. La capacidad de los líquidos iónicos para disolver compuestos organometálicos también los hace disolventes potenciales para la catálisis homogénea.

Las familias importantes de cationes que están presentes en los líquidos iónicos son los iones alquilpiridinio (**8.19**), dialquilimidazolio (**8.20**), tetraalquilamonio (**8.21**) y tetraalquilfosfonio (**8.22**).



(8.19) (8.20) (8.21) (8.22)

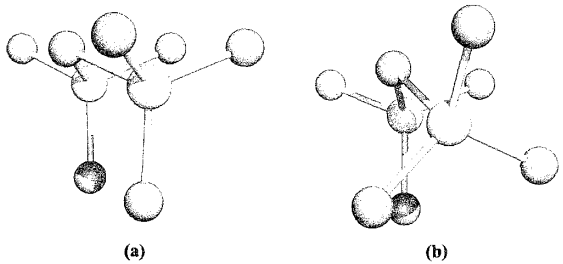
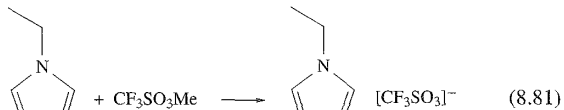


Fig. 8.7 Estructura determinada por cristalografía del ion $[Al_2Cl_7]^-$. En el compuesto $[(C_6Me_6)_3Zr_3Cl_6][Al_2Cl_7]_2$, los aniones adoptan una de dos conformaciones diferentes: (a) conformación eclipsada y (b) conformación alternada [F. Stollmaier *et al.* (1981) *J. Organomet. Chem.*, vol. 208, p. 327]. Código de colores: Al, gris; Cl, verde.

Algunos líquidos iónicos pueden formarse por reacción directa de piridina, alquilimidazol, NR_3 o PR_3 con un agente de alquilación adecuado que proporcione también el ion contrario (por ejemplo, Reacciones 8.81 y 8.82).



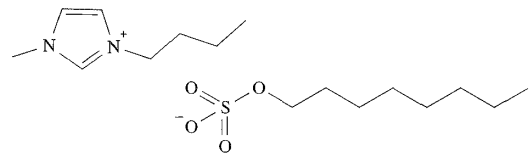
(8.81)

(8.82)

El rango de productos puede extenderse bien por reacción con un ácido de Lewis ($AlCl_3$, BCl_3, CuCl, $SnCl_2$) o por intercambio aniónico utilizando, por ejemplo, $[BF_4]^-$ o $[PF_6]^-$. Las reacciones con ácidos de Lewis dan especies que pueden contener más de un anión (Tabla 8.10) dependiendo de la relación [X]Cl:ácido de Lewis. Ya que los líquidos iónicos están siendo utilizados actualmente como «disolventes verdes», es importante considerar los posibles problemas medioambientales asociados con la eliminación de los disolventes usados. Esto es especialmente importante en el caso de los que tienen aniones que contienen haluros con tendencia a la hidrólisis (por ejemplo, $[AlCl_4]^-$ y $[PF_6]^-$) y son fuentes potenciales de HCl o HF. Líquidos iónicos como **8.23** contienen iones alquilsulfato libres de halógeno y representan alternativas «más verdes».

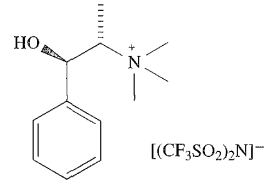
Tabla 8.10 Ejemplos de líquidos iónicos preparados por reacción de [X]Cl y un ácido de Lewis, donde $[X]^+$ es un ion alquilpiridinio o dialquilimidazolio.

Reactivos para la formación de líquidos iónicos	**Aniones presentes en el líquido iónico**
[X]Cl + $AlCl_3$	Cl^-, $[AlCl_4]^-$, $[Al_2Cl_7]^-$, $[Al_3Cl_{10}]^-$
[X]Cl + BCl_3	Cl^-, $[BCl_4]$
[X]Cl + $AlEtCl_2$	$[AlEtCl_3]^-$, $[Al_2Et_2Cl_5]^-$
[X]Cl + CuCl	$[CuCl_2]^-$, $[Cu_2Cl_3]^-$, $[Cu_3Cl_4]^-$
[X]Cl + $FeCl_3$	$[FeCl_4]^-$, $[Fe_2Cl_7]^-$
[X]Cl + $SnCl_2$	$[SnCl_3]^-$, $[Sn_2Cl_5]^-$

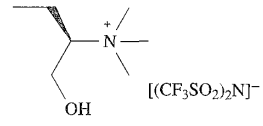


(8.23)

También se han desarrollado líquidos iónicos que contienen cationes quirales y que pueden prepararse en forma enantioméricamente pura en escala de kg, con potencial para aplicaciones como disolventes en síntesis asimétrica y catálisis. Dos ejemplos son **8.24** (PF 327 K) y **8.25** (PF < 255 K); ambos son estables térmicamente hasta 423 K a vacío.



(8.24)



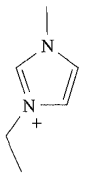
(8.25)

Los líquidos iónicos están encontrando un uso generalizado en síntesis orgánica y reacciones catalíticas (*véase* la bibliografía al final del capítulo). En la próxima sección, nos centraremos en las aplicaciones de los líquidos iónicos en química inorgánica.

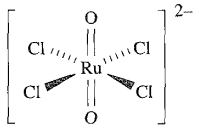
Reacciones en medios de sal fundida/líquido iónico y aplicaciones

Los procesos de fabricación en los que los metales se extraen a partir de sales metálicas fundidas son ejemplos importantes del uso de las sales fundidas e incluyen el proceso Downs y la producción de Li por electrólisis de LiCl fundido y de Be y Ca a partir de $BeCl_2$ y $CaCl_2$, respectivamente.

No es posible resumir aquí los numerosos tipos de reacción que se han llevado a cabo en medios de sal fundida y hemos elegido ejemplos para ilustrar la variedad de posibilidades. Se han aislado algunos cationes poco corrientes como productos de reacciones en medios de sal fundida. Por ejemplo, la reacción de Bi y $BiCl_3$ en el disolvente KCl-$BiCl_3$ a ≈570 K da $[Bi_9]_2[BiCl_5]_4[Bi_2Cl_8]$ que contiene $[Bi_9]^{5+}$, $[BiCl_5]^{2-}$ y $[Bi_2Cl_8]^{2-}$. En un medio fundido que contiene $AlCl_3$ y MCl (M = Na o K) a ≈530 K, Bi y $BiCl_3$ reaccionan para formar $[Bi_5]^{2+}$ (una especie bipiramidal trigonal como $[Sn_5]^2$, Figura 8.3) y $[Bi_8]^{2+}$, que se aíslan como sales $[AlCl_4]^-$.



(8.26)



(8.27)

Pueden realizarse estudios electroquímicos y espectroscópicos de complejos aniónicos de cloro y metales del bloque *d* y de compuestos organometálicos (que pueden ser inestables en algunos disolventes) en sistemas Al_2Cl_6-cloruro de etilpiridinio, Al_2Cl_6-cloruro de butilpiridinio y Al_2Cl_6-[cloruro de 1-metil-3-etilimidazolio] (el catión 1-metil-3-etilimidazolio se muestra en la estructura **8.26**), todos ellos líquidos iónicos a temperatura ambiente. Un ejemplo de uno de esos estudios es la observación del espectro electrónico de absorción de $[RuO_2Cl_4]^{2+}$, **8.27**, una especie que se descompone en disolución acuosa. Los problemas de contaminantes óxidos en estos sistemas fundidos pueden solucionarse por adición del gas $COCl_2$, muy venenoso. Esto se ha demostrado en un estudio de la electroquímica de $TiCl_4$ en un medio fundido Al_2Cl_6-[**8.26**]Cl; si el sistema contiene el contaminante $[TiOCl_4]^{2-}$ además del deseado $[TiCl_6]^{2-}$, la adición de $COCl_2$ (*véase*) elimina satisfactoriamente el contaminante (Reacción 8.83).

$$[TiOCl_4]^{2-} + COCl_2 \rightarrow [TiCl_6]^{2-} + CO_2 \qquad (8.83)$$

Los contaminantes protonados pueden ser también un problema, por ejemplo la formación de $[HMo_2Cl_8]^{3-}$ cuando se estudian sales $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ en medios de sal fundida. Dichos contaminantes pueden ser rescatados utilizando $EtAlCl_2$.

8.13 Fluidos supercríticos

Propiedades de los fluidos supercríticos y su utilización como disolventes

Desde la década de 1990, en la bibliografía química se ha visto un aumento en la publicación de trabajos que describen las propiedades y aplicaciones de los *fluidos supercríticos*, en particular, dióxido de carbono y agua supercríticos. Uno de los estímulos para este interés es la búsqueda de disolventes verdes que sustituyan los compuestos orgánicos volátiles (*véase*). El significado del término *supercrítico* se explica en la Figura 8.8 que muestra un diagrama de fases presión-temperatura para un sistema de un componente. Las líneas continuas azules representan los límites entre las fases. La línea discontinua pone de manifiesto la distinción entre vapor y gas; un vapor puede ser licuado aumentando la presión, un gas no. Por encima de la temperatura crítica, $T_{crítica}$, el gas ya no puede ser licuado independientemente del aumento de presión. Si se observa una muestra al alcanzar el punto crítico, el menisco de la interfase líquido-gas desaparece lo que significa que ya no hay distinción entre las dos fases. A temperatura y presión por encima de la temperatura y presión críticas (es decir, por encima del punto crítico), una sustancia se convierte en un fluido supercrítico.

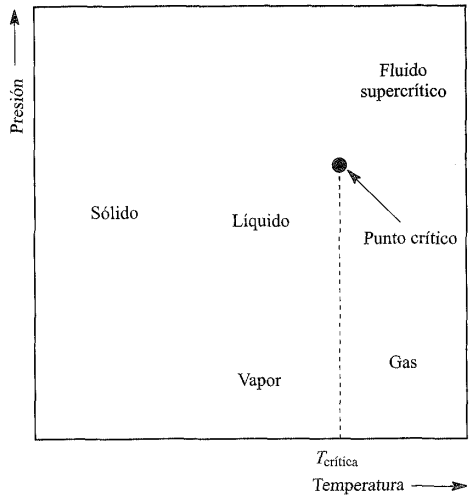


Fig. 8.8 Un diagrama de fases presión-temperatura sencillo para un sistema de un componente.

Un fluido supercrítico posee propiedades de disolvente que se parecen a las de un líquido, pero también exhibe propiedades de transporte parecidas a un gas. De esta manera, un fluido supercrítico no solo puede disolver solutos, sino que también es miscible con los gases ordinarios y puede penetrar en los poros de los sólidos. Los fluidos supercríticos tienen una viscosidad más baja y un coeficiente de difusión más elevado que los líquidos. La densidad de un fluido supercrítico aumenta al aumentar la presión y, al aumentar la densidad, la solubilidad de un soluto en el fluido supercrítico aumenta de manera espectacular. El hecho de que las propiedades puedan ajustarse variando la presión y la temperatura tiene ventajas para la aplicación de estos fluidos como agentes de extracción. Utilizar un fluido supercrítico para la extracción de un material determinado a partir de una materia prima supone el reparto del material en el líquido supercrítico, seguido de un cambio de temperatura y presión que tiene como resultado el aislamiento del soluto puro por vaporización del CO_2. Finalmente, el fluido supercrítico puede reciclarse invirtiendo el cambio en las condiciones de temperatura y presión (*véase* la figura en el Cuadro 8.4).

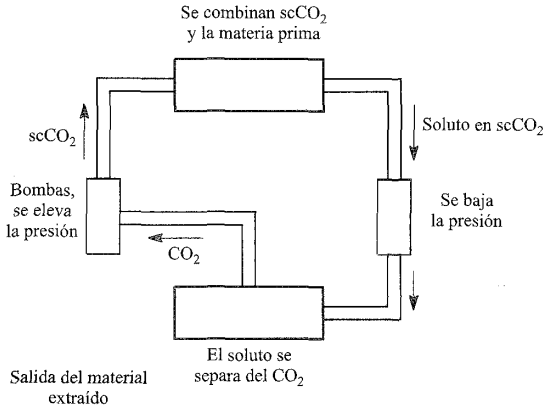
La Tabla 8.11 da la temperatura y presión críticas de compuestos seleccionados que se utilizan como fluidos supercríticos. Junto con su fácil accesibilidad, bajo coste, falta de toxicidad, el hecho de que es inerte químicamente y no inflamable, la temperatura y presión críticas del CO_2 son lo suficientemente adecuadas para hacer que el CO_2 supercrítico ($scCO_2$) sea de un gran valor como disolvente; el Cuadro 8.4 proporciona ejemplos de sus aplicaciones comerciales.

Aunque $scCO_2$ es una alternativa «limpia» a los disolventes orgánicos para una serie de procesos de extracción, no es polar. A pesar de que el comportamiento de $scCO_2$ no es análogo al de

APLICACIONES

Cuadro 8.4 Tecnología limpia con CO_2 supercrítico

Algunas de las áreas en las que el CO_2 supercrítico ($scCO_2$) es comercialmente importante se resumen en la Figura 8.9. Dominan los procesos de extracción en las industrias alimentaria, tabaquera (extracción de nicotina) y farmacéutica. El CO_2 supercrítico es un agente de extracción selectivo para la cafeína y su uso en la obtención de café y té descafeinados fue la primera aplicación comercial de un fluido supercrítico, seguido de la extracción del lúpulo en la industria cervecera. Las extracciones con disolvente pueden llevarse a cabo por procesos en serie o mediante un proceso continuo en el cual el CO_2 es reciclado, como se muestra esquemáticamente a continuación:



El colesterol (sus niveles altos en la sangre están asociados con afecciones cardíacas) es soluble en $scCO_2$ y se ha utilizado este medio para extraer el colesterol de yema de huevo, carne y leche. Hay posibilidades de aplicaciones más amplias del $scCO_2$ en la producción de alimentos con niveles reducidos de colesterol. La extracción de pesticidas del arroz también se realiza comercialmente utilizando $scCO_2$. Se han llevado a cabo muchos estudios para investigar la capacidad del $scCO_2$ para extraer aromas y fragancias de las plantas, por ejemplo, de raíz de jengibre, hojas de manzanilla, vainas de vainilla, hojas de menta, flores de lavanda y piel de limón. Las aplicaciones comerciales en la industria alimentaria incluyen la extracción de aromas y especias y la extracción de colorantes, por ejemplo, del pimiento rojo. El CO_2 supercrítico puede utilizarse para extraer compuestos de productos naturales. Un ejemplo es el anticancerígeno taxol que puede extraerse de la corteza del tejo del Pacífico (aunque puede también sintetizarse mediante un proceso en muchas etapas). Una aplicación potencial del $scCO_2$ supone la cianobacteria *Spirulina platensis* que es rica en proteínas y se utiliza como aditivo alimentario y medicina. Pero hay un inconveniente: la espirulina en polvo tiene un olor repugnante. Las investigaciones han demostrado que cuando se utiliza $scCO_2$ para extraer los componentes activos de *Spirulina platensis*, el olor también es eliminado.

La técnica de cromatografía de fluidos supercríticos (SFC) es similar a la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) pero tiene importantes ventajas respecto a esta última: la separación es más rápida y el uso de disolventes orgánicos está minimizado. La industria farmacéutica aplica SFC a la separación de productos quirales y naturales.

El desarrollo de nuevas tecnologías para la fabricación de polímeros de elevada pureza utilizando $scCO_2$ en lugar de disolventes orgánicos, es un área de investigación activa y la reducción de grandes cantidades de residuos tóxicos durante la producción de polímeros es un objetivo primordial en la industria de los polímeros. En 2002, DuPont (www.dupont.com) introdujo las primeras resinas de teflón fabricadas con tecnología $scCO_2$ y a esto seguirá la fabricación de otros fluoropolímeros.

Un área fértil para el desarrollo es el uso de $scCO_2$ como disolvente para limpieza. Ya ha sido introducido para la limpieza en seco de ropa y esta aplicación va a extenderse más en los años venideros. El CO_2 supercrítico se utiliza también para limpiar componentes ópticos y electrónicos así como válvulas para uso industrial, tanques y tuberías.

El CO_2 supercrítico ha encontrado aplicaciones en el campo del procesado de materiales. La *expansión rápida de disoluciones supercríticas* (RESS) implica saturar el fluido supercrítico con un soluto determinado seguido de una rápida expansión (reduciendo la presión) a través de una boquilla. El resultado es la nucleación del soluto (por ejemplo, un polímero como el PVC) y la producción de un polvo, lámina delgada o fibra según se necesite. Union Carbide ha desarrollado un proceso (UNICARB®) en el cual se utiliza $scCO_2$ en lugar de disolventes orgánicos para pulverizar pintura en una variedad de sustratos incluyendo vehículos.

También hay posibilidades de utilizar $scCO_2$ como sustituto del agua en la industria textil. Durante el tejido, el hilo se fortalece añadiendo una capa polimérica llamada «apresto». El proceso convencional de «apresto» o «estampado» utiliza grandes cantidades de agua y produce residuos acuosos que deben tratarse para eliminar el exceso de polímero. Además, el hilo debe secarse después del apresto y esto consume mucha energía. Existen varias ventajas al sustituir el medio acuoso para el apresto por $scCO_2$ no acuoso: el apresto se aplica regularmente (lo que no ocurre siempre con el método convencional de recubrimiento en medio acuoso), no se necesita proceso de secado, el $scCO_2$ se recicla después de utilizarlo y no hay disolvente como residuo al final del proceso. El CO_2 supercrítico puede aprovecharse para el teñido y si su uso se convierte en norma, las grandes cantidades de agua residual que se generan actualmente en la industria textil podrían eliminarse.

En los ejemplos dados anteriormente, el CO_2 supercrítico se utiliza en lo que se denomina «tecnología limpia» con reducciones drásticas en el uso de disolventes orgánicos; es de esperar que en el siglo veintiuno haya un aumento en el uso de fluidos supercríticos en procesos comerciales.

Bibliografía adicional

N. Ajzenberg, F. Trabelsi and F. Recasens (2000) *Chemical Engineering and Technology*, vol. 23, p. 829 – ¿Qué novedades hay en la polimerización industrial con disolventes supercríticos?»

▶

J. F. Brennecke (1996) *Chemistry & Industry*, p. 831 – «Nuevas aplicaciones de los fluidos supercríticos».
M. Perrut (2000) *Industrial and Engineering Chemical Research*, vol. 39, p. 4531 – «Aplicaciones de los fluidos supercríticos: desarrollos industriales y cuestiones económicas».
E. Reverchon (1997) *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 10, p. 1 – «Extracción con fluidos supercríticos y fraccionamiento de aceites esenciales y productos relacionados».
N. L. Rozzi and R. K. Singh (2002) *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 1, p. 33 – «Fluidos supercríticos y la industria alimentaria».

un disolvente orgánico no polar típico, su capacidad para extraer compuestos polares es relativamente baja. A la disolución de compuestos polares puede ayudar la introducción de un codisolvente subcrítico (un modificador) en el $scCO_2$, las elecciones comunes son H_2O y MeOH. El uso de surfactantes que poseen una cabeza soluble en agua y una cola compatible con CO_2 permiten dispersar «bolsas» de agua en el $scCO_2$. Como resultado, la química en fase acuosa puede llevarse a cabo en lo que en esencia es un ambiente no acuoso. Una ventaja de este sistema es que reactivos normalmente no solubles en agua, pero solubles en $scCO_2$, pueden ponerse en estrecho contacto con reactivos solubles en agua.

Otros dos disolventes supercríticos bien estudiados son NH_3 y H_2O. La temperatura y presión críticas del NH_3 supercrítico son accesibles (Tabla 8.11), pero el disolvente es químicamente muy reactivo y es relativamente peligroso para aplicaciones a gran escala. El H_2O en estado supercrítico tiene una temperatura y presión críticas relativamente elevadas (Tabla 8.11) que limitan su uso. Aún así, tiene importantes aplicaciones como disolvente. En el punto crítico, la densidad del agua es 0.32 g cm^{-3}; la densidad de la fase supercrítica puede controlarse variando la temperatura y la presión. A diferencia del H_2O subcrítica, el H_2O supercrítica se comporta como un disolvente *no polar*. De esta manera, no es un buen disolvente para sales inorgánicas, pero disuelve compuestos orgánicos no polares. En esto se basa su utilización en la *oxidación en agua supercrítica* (u *oxidación hidrotermal*) de residuos orgánicos tóxicos y peligrosos. En presencia de un agente oxidante adecuado, el residuo orgánico líquido en $scCO_2$ se convierte en CO_2, H_2O, N_2 y otros productos gaseosos con una eficacia cercana al 100%. Las temperaturas de operación son lo suficientemente bajas para impedir la formación de productos indeseables desde el punto de vista medioambiental, tales como óxidos de nitrógeno y de azufre. En la industria de las aguas residuales, la eliminación de lodos puede efectuarse utilizando la oxidación en agua supercrítica y, en 2001, comenzó a funcionar en Texas, EEUU, la primera planta comercial diseñada para este propósito.

Las aplicaciones comerciales iniciales de los fluidos supercríticos fueron la obtención de café descafeinado (en 1978) y la extracción del lúpulo (en 1982). Juntos, estos usos representaron más de la mitad de los procesos de producción mundial de fluidos supercríticos en 2001 (Figura 8.9).

Tabla 8.11 Temperatura y presión críticas de compuestos seleccionados con aplicación como fluidos supercríticos.

Compuesto	Temperatura crítica/K	Presión crítica/MPa[†]
Xenón	289.8	5.12
Dióxido de carbono	304.2	7.38
Etano	305.4	4.88
Propano	369.8	4.25
Amoniaco	405.6	11.28
Pentano	469.7	3.37
Etanol	516.2	6.38
Tolueno	591.8	4.11
1,2-Etanodiamina	593.0	6.27
Agua	647.3	22.05

[†] Para convertir a bar, se multiplica por 10.

Fluidos supercríticos como medio para la química inorgánica

En esta sección, se describen ejemplos seleccionados de reacciones inorgánicas que se llevan a cabo en agua supercrítica (scH_2O) y amoniaco supercrítico ($scNH_3$), cuya temperatura y presión críticas se dan en la Tabla 8.11. Una aplicación importante de scH_2O es la generación hidrotermal de óxidos metálicos a partir de sales metálicas (o cristalización hidrotermal supercrítica). Las Ecuaciones 8.84 y 8.85 resumen las etapas propuestas para la conversión de nitratos metálicos en óxidos donde, por ejemplo, M = Fe(III), Co(II) o Ni(II).

$$M(NO_3)_{2x} + 2xH_2O \xrightarrow{scH_2O} M(OH)_{2x}(s) + 2xHNO_3 \quad \textit{Hidrólisis} \qquad (8.84)$$

$$M(OH)_{2x(s)} \xrightarrow{scH_2O} MO_x(s) + xH_2O \quad \textit{Deshidratación} \qquad (8.85)$$

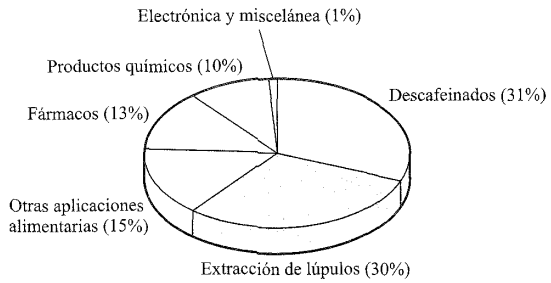
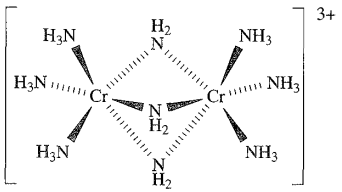


Fig. 8.9 Contribuciones porcentuales al valor global de 960 millones de dólares en el año 2001 de la producción comercial utilizando procesos con fluidos supercríticos [datos: Kline & Company, Inc., www.klinegroup.com].

Alterando el precursor pueden obtenerse diferentes óxidos de un metal determinado. Ajustando la temperatura y presión de scH_2O, es posible controlar el tamaño de partícula. Dicho control es importante en la producción de recubrimientos ópticos de TiO_2 (*véase*).

En la , describimos la formación de complejos metálicos amino y amido en NH_3 líquido. En $scNH_3$, $FeCl_2$ y $FeBr_2$ forman complejos $[Fe(NH_3)_6]X_2$ (X = Cl, Br) a 670 K, mientras que las reacciones de Fe o Mn e I_2 en $scNH_3$ dan $[M(NH_3)_6]I_2$ (M = Fe o Mn). A 600 MPa y 670-870 K, la reacción de Mn con $scNH_3$ da el nitruro de manganeso, Mn_3N_2. Pueden obtenerse monocristales de este compuesto añadiendo I_2, K o Rb a la mezcla de reacción, dando como resultado la formación de $[Mn(NH_3)_6]I_2$, $K_2[Mn(NH_2)_4]$ o $Rb_2[Mn(NH_2)_4]$ antes que Mn_3N_2. De manera análoga, γ-Fe_4N se obtiene a partir de $[Fe(NH_3)_6]I_2$ en $scNH_3$ a 600-800 MPa y 730-850 K. La reacción de CrI_2 en $scNH_3$ a 773 K y 600 MPa da $[Cr_2(NH_3)_6(\mu\text{-}NH_2)_3]I_3$ que contiene el catión **8.28**.



(8.28)

Se ha comprobado que las aminas supercríticas son disolventes útiles para el ensamblaje de sulfuros metálicos complejos, entre ellos $K_2Ag_6S_4$ (Reacción 8.86), $KAgSbS_4$, Rb_2AgSbS_4, KAg_2SbS_4, KAg_2AsS_4 y $RbAg_2SbS_4$. El uso de $scNH_3$ permite preparar estos compuestos en estado sólido a temperaturas más bajas que las rutas más tradicionales utilizadas en la síntesis de compuestos relacionados como $SrCu_2SnS_4$.

$$K_2S_4 + 6Ag \xrightarrow{scNH_3} K_2Ag_6S_4 \qquad (8.86)$$

Si los iones K^+ o Rb^+ en este tipo de compuestos se sustituyen por Fe^{2+} (Ecuación 8.87), Mn^{2+}, Ni^{2+}, La^{3+} (Reacción 8.88) o Yb^{3+} (Reacción 8.89), los productos contienen iones $[M(NH_3)_n]^{2+}$ o $[M(NH_3)_n]^{3+}$. Para La^{3+} e Yb^{3+}, estos representan los primeros ejemplos de aminocomplejos homolépticos de lantánidos.

Un *complejo homoléptico* es del tipo $[ML_x]^{n+}$ donde todos los ligandos son idénticos. En un *complejo heteroléptico* los ligandos unidos al ion metálico no son todos idénticos.

$$16Fe + 128Cu + 24Sb_2S_3 + 17S_8 \xrightarrow{scNH_3}$$

$$16[Fe(NH_3)_6][Cu_8Sb_3S_{13}] \qquad (8.87)$$

$$La + Cu + S_8 \xrightarrow{scNH_3} [La(NH_3)_8][Cu(S_4)_2] \qquad (8.88)$$

$$Yb + Ag + S_8 \xrightarrow{scNH_3} [Yb(NH_3)_9][Ag(S_4)_2] \qquad (8.89)$$

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ❑ disolvente no acuoso
- ❑ permitividad relativa
- ❑ disolvente de coordinación
- ❑ disolvente prótico
- ❑ disolvente aprótico
- ❑ ácido y base orientados por el disolvente
- ❑ efecto nivelador
- ❑ efecto diferenciador
- ❑ valoración conductimétrica
- ❑ superácido
- ❑ sales de líquidos iónicos (fundidas)
- ❑ eutéctico
- ❑ fluido supercrítico

Bibliografía adicional

General: disolventes no acuosos

C. C. Addison (1980) *Chemical Reviews*, vol. 80, p. 21 – Artículo que se centra en los usos de N_2O_4 y HNO_3 en sistemas no acuosos.

J. R. Chipperfield (1999) *Non-Aqueous Solvents*, Oxford University Press, Oxford – Libro de la serie OUP «Manual» que da una buena introducción al tema.

R. J. Gillespie and J. Passmore (1971) *Accounts of Chemical Research*, vol. 4, p. 413 – Artículo que destaca los usos de los disolventes no acuosos (HF, SO_2 y HSO_3F) en la preparación de policationes.

Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry (1982): *Fluorine*, Supplement volume 3, System number 5, Springer-Verlag, Berlin – Incluye una detallada explicación de la solubilidad y reacciones en HF líquido.

K. M. Mackay, R. A. Mackay and W. Henderson (1996) *Modern Inorganic Chemistry*, 5th edn, Blackie, London – El Capítulo 6 proporciona una introducción general a los disolventes no acuosos.

G. Mamantov and A. I. Popov, eds (1994) *Chemistry of Non-aqueous Solutions: Recent Advances*, VCH, New York – Colección de artículos que cubre temas actualizados en el campo de los disolventes no acuosos.

A. G. Massey (1990) *Main Group Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester – El Capítulo 12 incluye una introducción a los disolventes no acuosos.

T. A. O'Donnell (2001) *European Journal of Inorganic Chemistry*, p. 21 – Una revisión que incluye la generalidad de la formación de especies de solutos inorgánicos en diferentes disolventes ionizantes.

Metales en NH_3 líquido

J. L. Dye (1984) *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 32, p. 327.

P. P. Edwards (1982) *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, vol. 25, p. 135.

Superácidos

R. J. Gillespie (1968) *Accounts of Chemical Research*, vol. 1, p. 202.

G. A. Olah, G. K. S. Prakash and J. Sommer (1985) *Superacids*, Wiley, New York.
G. A. Olah, G. K. S. Prakash and J. Sommer (1979) *Science*, vol. 206, p. 13.

Líquidos iónicos
J. H. Davies, Jr and P. A. Fox (2003) *Chemical Communications*, p. 1209.
C. M. Gordon (2001) *Applied Catalysis A*, vol. 222, p. 101.
C. L. Hussey (1983) *Advances in Molten Salt Chemistry*, vol. 5, p. 185.
H. Olivier-Bourbigou and L. Magna (2002) *Journal of Molecular Catalysis A*, vol. 182-183, p. 419.
K. R. Seddon (1997) *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 68, p. 351.
R. Sheldon (2001) *Chemical Communications*, p. 239.
P. Wasserscheid and W. Keim (2000) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 39, p. 3772.

Fluidos supercríticos
D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel and P. Zehner (1999) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 38, p. 2998.
M. J. Clarke, K. L. Harrison, K. P. Johnston and S. M. Howdle (1997) *Journal of the American Chemical Society*, vol. 199, p. 6399.
J. A. Darr and M. Poliakoff (1999) *Chemical Reviews*, vol. 99, p. 495; other articles in this same issue of *Chemical Reviews* deal with various aspects of supercritical fluids.
M. A. McHigh and V. J. Krukonis (1994) *Supercritical Fluid Extraction, Principles and Practice*, 2nd edn, Butterworth-Heinemann, Stoneham.
R. S. Oakes, A. A. Clifford and C. M. Rayner (2001) *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, p. 917.

Problemas

8.1 (a) Proporcionar cuatro ejemplos de disolventes no acuosos utilizados comúnmente en química *orgánica* y dar un ejemplo de una reacción que tenga lugar en cada uno de los disolventes. (b) Establecer la importancia relativa del uso de medios acuosos y no acuosos en la síntesis *general* orgánica e inorgánica.

8.2 Explicar lo que significa permitividad relativa de un disolvente. ¿Qué información proporciona esta propiedad para ayudar en la elección de un disolvente para una reacción determinada?

8.3 Decir cuáles de los siguientes disolventes son polares: (a) acetonitrilo; (b) agua; (c) ácido acético; (d) ácido fluorosulfónico; (e) diclorometano; (f) trifluoruro de bromo; (g) hexano; (h) THF; (i) DMF; (j) dióxido de azufre líquido; (k) benceno.

8.4 Sugerir productos probables para las siguientes reacciones (que están ajustadas para el lado izquierdo) en NH_3 líquido.
(a) $ZnI_2 + 2KNH_2 \rightarrow$
(b) El producto que contiene zinc de (a) con un exceso de KNH_2
(c) $Mg_2Ge + 4NH_4Br \rightarrow$
(d) $MeCO_2H + NH_3 \rightarrow$
(e) $O_2 \xrightarrow{\text{Na en } NH_3 \text{ líquido}}$
(f) $HC{\equiv}CH + KNH_2 \rightarrow$
¿En qué difiere la reacción (d) del comportamiento de $MeCO_2H$ en disolución acuosa?

8.5 Explicar las observaciones siguientes:
(a) El zinc se disuelve en una disolución de amiduro de sodio en NH_3 líquido desprendiéndose H_2; la adición cuidadosa de yoduro de amonio a la disolución resultante produce un precipitado blanco que se disuelve al añadir un exceso de yoduro de amonio.
(b) La adición de K al H_2O tiene como resultado una reación vigorosa; la adición de K al NH_3 líquido da una disolución azul brillante, que al cabo del tiempo libera H_2.

8.6 Al empezar a estudiar las reacciones químicas en NH_3 líquido se observó que los compuestos de nitrógeno se comportan en NH_3 líquido de manera similar a las especies análogas que contienen oxígeno en agua. Por ejemplo, $K[NH_2]$ es análogo de $K[OH]$ y $[NH_4]Cl$ es análogo de $[H_3O]Cl$. ¿Cuáles serían, en el sistema de nitrógeno, los compuestos correspondientes a los siguientes en el sistema de oxígeno: (a) H_2O_2; (b) HgO; (c) HNO_3; (d) $MeOH$; (e) H_2CO_3; (f) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$?

8.7 Explicar las siguientes observaciones: AlF_3 tiene solo una baja solubilidad en HF líquido, pero una combinación de NaF y AlF_3 conduce a la disolución de los reactivos; cuando se añade BF_3 a la disolución, se forma un precipitado.

8.8 Escribir ecuaciones que muestren lo que sucede cuando cada uno de los siguientes compuestos se disuelve en HF líquido: (a) ClF_3; (b) $MeOH$; (c) Et_2O; (d) CsF; (e) SrF_2; (f) $HClO_4$.

8.9 $H_2S_2O_7$ funciona como un ácido monobásico en H_2SO_4. (a) Escribir una ecuación para mostrar lo que ocurre cuando $H_2S_2O_7$ se disuelve en H_2SO_4. (b) Calcular la fuerza de $H_2S_2O_7$ como ácido teniendo en cuenta que la constante de ionización es 1.4×10^{-2}.

8.10 Sugerir (dando ecuaciones) cómo se comportan las siguientes especies en H_2SO_4: (a) H_2O; (b) NH_3; (c) HCO_2H (suponiendo que se descompone); (d) H_3PO_4 (si $\nu = 2$; $\gamma = 1$); (e) HCl (si $\nu = 3$; $\gamma = 1$).

8.11 Comparar el comportamiento del ácido nítrico en disolución acuosa y de ácido sulfúrico, dando ejemplos de quí-

mica orgánica e inorgánica sobre los usos de HNO_3 en esos dos medios.

8.12 Explicar las siguientes observaciones:
(a) El alqueno $Ph_2C{=}CH_2$ forma una disolución conductora en HCl líquido; cuando dicha disolución se valora por conductimetría con una disolución de BCl_3 en HCl líquido, se alcanza un punto final nítido cuando la relación molar $Ph_2C{=}CH_2{:}BCl_3$ es 1:1.
(b) Para una disolución de N_2O_4 en H_2SO_4, se han determinado valores de $\nu = 6$ y $\gamma = 3$.

8.13 Confirmar que las estructuras de $[BrF_2]^+$ y $[BrF_4]^-$ (**8.16** y **8.17**) son consistentes con la teoría RPECV.

8.14 ¿Cómo podría demostrarse que $AsCl_3$ se ioniza ligeramente según la ecuación:

$$2AsCl_3 \rightleftharpoons [AsCl_2]^+ + [AsCl_4]^-$$

y que existen ácidos y bases en el sistema $AsCl_3$?

8.15 (a) Describir el enlace en el anión $[Al_2Cl_7]^-$ (**8.18**).
(b) Los Equilibrios 8.78 y 8.79 describen parte del sistema NaCl-Al_2Cl_6; además está presente $[Al_3Cl_{10}]$. Escribir una ecuación que muestre cómo puede formarse $[Al_3Cl_{10}]$ y sugerir una estructura para este anión.

8.16 Sugerir una estructura para los aniones $[BiCl_5]^{2-}$ y $[BiCl_8]^{2-}$, cuya formación se ha descrito en la Sección 8.12.

Problemas generales

8.17 (a) ¿Cuáles de los siguientes compuestos se comportan como *ácidos en HF líquido*: ClF_3, BF_3, SbF_5, SiF_4? Escribir ecuaciones para explicar este comportamiento.
(b) La sal $[S_8][AsF_6]_2$ puede aislarse por la siguiente reacción:

$$S_8 + 3AsF_5 \xrightarrow{\text{HF líquido}} [S_8][AsF_6]_2 + AsF_3$$

¿Qué papeles desempeña AsF_5 en esta reacción?

(c) Considerando en primer lugar su reacción en H_2O, sugerir cómo puede reaccionar el Na en N_2O_4 líquido.

8.18 Cuando se disuelve galio en una disolución de KOH en NH_3 líquido, se forma una sal K[I] que es un amido complejo de Ga(III). Al calentar un equivalente de K[I] a 570 K a vacío se liberan dos equivalentes de NH_3 y se produce un imido complejo de Ga(III), K[II]. La neutralización parcial de K[I] con NH_4Cl da $Ga(NH_2)_3$. Sugerir la identidad de las sales K[I] y K[II] y escribir ecuaciones para las reacciones de descomposición térmica y de neutralización parcial de K[I]. Pista: un *imido* complejo contiene formalmente NH^{2-}.

8.19 (a) $SbCl_3$ puede utilizarse como disolvente no acuoso por encima de su punto de fusión. Sugerir un posible proceso de autoionización para este disolvente.
(b) Explicar por qué la reacción de NOCl con $AgNO_3$ en N_2O_4 líquido puede clasificarse como un proceso de neutralización. Escribir una ecuación para la reacción y compararla con la de HCl con $Ca(OH)_2$ en disolución acuosa.
(c) En agua, Cr^{3+} precipita como $Cr(OH)_3$ a pH 7, forma $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ en disolución muy ácida (por ejemplo, $HClO_4$) y $[Cr(OH)_4]^-$ en disolución básica. Sugerir qué especies de Cr(III) están presentes en NH_3 líquido al variar el pH.

8.20 Sugerir explicaciones para las siguientes observaciones.
(a) En disolución acuosa, $AgNO_3$ y KCl reaccionan para dar un precipitado de AgCl, mientras que en NH_3 líquido, KNO_3 y AgCl reaccionan para producir un precipitado de KCl.
(b) El Mg se disuelve en una disolución de NH_4I en NH_3 líquido.
(c) La mayoría de los «ácidos» comunes se comportan como bases en H_2SO_4 líquido.
(d) $HClO_4$ está totalmente ionizado en agua y está muy disociado en ácido acético puro (glacial); en HSO_3F tiene lugar la siguiente reacción:

$$KClO_4 + HSO_3F \rightarrow KSO_3F + HClO_4$$

Capítulo 9 Hidrógeno

TEMAS

- Hidrógeno e iones hidruro
- Isótopos del hidrógeno
- Dihidrógeno
- Enlaces E–H polares y no polares
- Enlace de hidrógeno
- Clases de hidruros binarios

1	2		13	14	15	16	17	18
H								He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	bloque *d*	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

9.1 Hidrógeno: el átomo más sencillo

Un átomo de hidrógeno está formado por un protón (que constituye el núcleo) y un electrón. La sencillez de su estructura atómica significa que el H es de gran importancia en la química teórica y ha sido fundamental en el desarrollo de la teoría atómica y del enlace (*véase*). Las propiedades nucleares del átomo de hidrógeno son esenciales para la técnica de la espectroscopía de ^{1}H-RMN (*véase*).

En este capítulo, vamos a ampliar la discusión sobre el hidrógeno tratando las propiedades de los iones H^+ y H^-, las propiedades y reactividad de H_2 y aspectos de los hidruros binarios.

Un *compuesto binario* se compone solo de dos elementos diferentes.

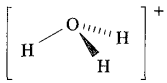
9.2 Los iones H^+ y H^-

El ion hidrógeno (protón)

La energía de ionización del hidrógeno (definida por la Reacción 9.1) es 1312 kJ mol^{-1}, valor lo suficientemente elevado para descartar la existencia de iones H^+ en condiciones ordinarias.

$$H(g) \rightarrow H^+(g) + e^- \qquad (9.1)$$

No obstante, como vimos en el Capítulo 6, el *protón hidratado* o *ion oxonio*, $[H_3O]^+$, es una especie importante en disolución acuosa; $\Delta_{hyd}H^\circ(H^+, g) = -1091$ kJ mol^{-1} (*véase*). El ion $[H_3O]^+$ (**9.1**) es una especie bien definida que ha sido caracterizada por cristalografía en diferentes sales. Los iones $[H_5O_2]^+$ (Figura 9.1) y $[H_9O_4]^+$ también se han aislado en hidratos ácidos cristalinos. Los iones $[H_5O_2]^+$ y $[H_9O_4]^+$ pertenecen a la familia general de protones hidratados $[H(H_2O)_n]^+$ ($n = 1$ a ≈ 20); volveremos a estos iones al tratar el enlace de hidrógeno en la Sección 9.6.



(9.1)

Cuando se forman cristales de un compuesto en un disolvente, pueden contener *disolvente de cristalización*; si el disolvente es agua, el compuesto es un *hidrato*. La fórmula del compuesto solvatado muestra la relación molar en la que está presente el disolvente de cristalización, por ejemplo $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, sulfato de cobre(II) pentahidratado o sulfato de cobre(II)-agua (1/5).

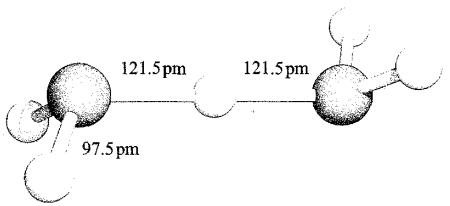


Fig. 9.1 Estructura de $[H_5O_2]^+$ determinada por difracción de neutrones en el compuesto $[V(H_2O)_6][H_5O_2][CF_3SO_3]_4$. [F. A. Cotton *et al.* (1984) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, p. 5319.]

El ion hidruro

La variación de entalpía $\Delta H_{AE}(298\ K)$ (*véase*) asociada con la ganancia de un electrón por un átomo de H (Reacción 9.2) es $-73\ kJ\ mol^{-1}$.

$$H(g) + e^- \rightarrow H^-(g) \qquad (9.2)$$

Todos los hidruros de metales alcalinos (*véanse* y) cristalizan en la red del NaCl. A partir de datos de difracción y de los radios iónicos de iones metálicos ( ) puede estimarse el radio de H^- utilizando la Ecuación 9.3; varía entre 130 pm (en LiH) y 154 pm (en CsH) y puede considerarse similar al de F^- (133 pm).

$$\text{Distancia internuclear} = r_{\text{catión}} + r_{\text{anión}} \qquad (9.3)$$

El gran aumento de tamaño al pasar del átomo de H ($r_{cov} = 37$ pm) al ion H^- tiene su origen en la repulsión interelectrónica que se produce cuando un segundo electrón se incorpora al orbital atómico 1*s*. El menor r_{H^-} en LiH puede sugerir algo de enlace covalente, pero los valores calculado y experimental de las energías de red (*véanse* a) para *cada* uno de los hidruros de metales del grupo 1 concuerdan bien, lo que sugiere que un modelo electrostático es adecuado para cada compuesto.

Los hidruros de los metales del bloque *s* (excluyendo Be) pueden prepararse calentado el metal con H_2.

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) + e^- \rightarrow H^-(g) \qquad \Delta_r H = \tfrac{1}{2}D(H\text{–}H) + \Delta_{AE}H \qquad (9.4)$$
$$= \Delta_a H^\circ + \Delta_{AE}H$$
$$= +145\ kJ\ mol^{-1}$$

Cuando se compara ΔH_r para la Reacción 9.4 con las de la formación de F^- y Cl^- a partir de F_2 y Cl_2 (-249 y $-228\ kJ\ mol^{-1}$, respectivamente), se entiende por qué, al tener H^- aproximadamente el mismo tamaño que F^-, los hidruros iónicos son especies relativamente inestables con respecto a la disociación en sus elementos constituyentes. Los hidruros parecidos a sales de los metales en estados de oxidación elevados es muy poco probable que existan. (Más sobre hidruros binarios en la .)

9.3 Isótopos del hidrógeno

Protio y deuterio

El hidrógeno posee tres isótopos, *protio*, *deuterio* y *tritio* cuyas propiedades seleccionadas se dan en la Tabla 9.1. Los isótopos del hidrógeno exhiben diferencias mayores en sus propiedades físicas y químicas que los isótopos de cualquier otro elemento. El origen de las diferencias entre H y D o entre pares de compuestos como H_2O y D_2O, reside en la diferencia de masa, que a su vez afecta a los números de onda de las vibraciones fundamentales y a la energía en el punto cero (*véanse* y). Las vibraciones fundamentales para H_2, HD y D_2 son 4159, 3630 y 2990 cm^{-1}, respectivamente y, a partir de estos datos, se calcula que las energías en el punto cero de H_2 y D_2 son 26.0 y 18.4 $kJ\ mol^{-1}$, respectivamente. La energía de enlace electrónica total para estas moléculas (representada por el solapamiento de sus funciones de onda atómicas) es la *misma* y de ahí se deduce que su energía de disociación (por ejemplo, Figura 2.7) difiere en 7.6 $kJ\ mol^{-1}$, siendo el enlace D–D más fuerte que el enlace H–H. De forma análoga, un enlace X–D es más fuerte que el correspondiente enlace X–H (siendo X cualquier elemento) y esta diferencia es la base del efecto isotópico cinético (*véase*).

Compuestos deuterados

Una marca de deuterio en el agua pesada se indica escribiendo agua[$^2H_2$] o agua-d_2 y de la misma forma para otros compuestos marcados.

Los compuestos en los cuales los átomos de H han sido sustituidos por D se utilizan con diferentes fines, por ejemplo como disolventes en espectroscopía de ^{1}H-RMN (*véase*). En un material marcado totalmente, el intercambio D por H puede tener un efecto considerable en las propiedades del compuesto como se muestra en la Tabla 9.2 para H_2O y D_2O. La diferencia en el punto de ebullición indica que el enlace de hidrógeno intermolecular (*véanse* y) es más fuerte en D_2O que en H_2O. El principal uso industrial de D_2O es como moderador en reactores nucleares; el D tiene una sección eficaz más baja para la captura de neutrones que el H y el D_2O es un material adecuado para reducir la energía de los neutrones rápidos (*véase*) producidos en la fisión sin disminuir de manera apreciable el flujo de neutrones.

Tabla 9.1 Propiedades seleccionadas de los isótopos del hidrógeno.

	Protio	**Deuterio**	**Tritio**
Símbolos‡	^{1}H o H	^{2}H o D	^{3}H o T
Abundancia natural	99.985%	0.0156%	<1 en 10^{17} átomos
Masa isotópica/u	1.0078	2.0141	3.0160
Espín nuclear	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$

‡ Estrictamente, ^{1}H debería escribirse como $^1_1$H, ^{2}H como $^2_1$H y ^{3}H como $^3_1$H, pero se utilizan normalmente los símbolos menos rigurosos.

Tabla 9.2 Propiedades seleccionadas de H_2O y D_2O («agua pesada»).

Propiedad	H_2O	D_2O
Punto de fusión/K	273.00	276.83
Punto de ebullición/K	373.00	374.42
Temperatura de densidad máxima/K‡	277.0	284.2
Densidad máxima/g cm^{-3}	0.999 95	1.105 3
Permitividad relativa (a 298 K)	78.39	78.06
K_w (a 298 K)	1×10^{-14}	2×10^{-15}
Tensión simétrica,* $\tilde{\nu}_1$ (molécula gaseosa)/cm^{-1}	3657	2671

‡ *Véase* la Figura 6.2.
* El modo de tensión simétrica se ilustra (para el SO_2) en la Figura 3.12.

Se dispone comercialmente de muchos compuestos total o parcialmente deuterados y puede determinarse el grado de *marcaje con deuterio* (*véase*) por espectrometría de masas, medidas de densidad (después de transformarlo en agua) o espectroscopía IR.

Tritio

El tritio (Tabla 9.1) se encuentra en las capas altas de la atmósfera y se forma de modo natural por la Reacción 9.5, interviniendo neutrones que llegan del espacio sideral. El tritio (*véase*) se obtuvo por primera vez sintéticamente mediante el bombardeo de compuestos con deuterio como $[ND_4]_2SO_4$ con neutrones rápidos, pero en la actualidad se prepara a partir de deuteruro de litio, LiF o Mg/Li enriquecidos en ^6_3Li (Ecuación 9.6).

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{3}_{1}H \qquad (9.5)$$

$$^{6}_{3}Li + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{3}_{1}H \qquad (9.6)$$

El tritio es radiactivo, un emisor β débil con $t_{\frac{1}{2}} = 12.3$ años. Se utiliza ampliamente como trazador tanto en estudios químicos como biológicos; su baja radiactividad, rápida excreción y el hecho de que no se concentre en órganos vulnerables hacen de él uno de los isótopos radiactivos menos tóxicos.

9.4 Dihidrógeno

Abundancia

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo y, después del oxígeno y el silicio, es el tercer elemento más abundante en la Tierra, donde se encuentra principalmente en forma de agua o combinado con carbono en moléculas orgánicas (hidrocarburos, materia vegetal y animal). En la atmósfera de la Tierra (*véase*), el H_2 se encuentra en una cantidad menor de 1 ppm en volumen pero la de Júpiter, Neptuno, Saturno y Urano contiene grandes cantidades de H_2 (*véase*).

Propiedades físicas

El dihidrógeno es un gas incoloro, inodoro, moderadamente soluble en todos los disolventes y, a 298 K y 1 bar de presión, se ajusta muy bien a las leyes de los gases ideales. La estructura en estado sólido de H_2 puede describirse como una red hcp (*véase*), pero los valores de punto de fusión, entalpía de fusión, punto de ebullición y entalpía de vaporización son muy bajos (Tabla 9.3), lo que es consistente con el hecho de que solo existen débiles fuerzas de van der Waals entre las moléculas de H_2. El enlace covalente en H_2 es excepcionalmente fuerte para un enlace sencillo en una molécula diatómica.

Síntesis y usos

En el laboratorio, H_2 puede prepararse por electrólisis del agua (el H_2 se libera en el cátodo), pero cantidades pequeñas de H_2 se preparan de forma más conveniente por reacción entre ácidos diluidos y los metales adecuados (por ejemplo, Fe, Zn, Ecuación 9.7), por tratamiento de metales que forman hidróxidos anfóteros (por ejemplo, Zn, Al) con álcali en disolución acuosa (Ecuación 9.8) o por reacción de hidruros metálicos con agua (Ecuación 9.9).

$$Zn(s) + 2HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g) \qquad (9.7)$$

$$2Al(s) + 2NaOH(aq) + 6H_2O(l) \rightarrow 2Na[Al(OH)_4](aq) + 3H_2(g) \qquad (9.8)$$

$$CaH_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq) + 2H_2(g) \qquad (9.9)$$

Los metales del grupo 1 desprenden H_2 del agua (Ecuación 9.10), pero dichas reacciones no son adecuadas para uso preparativo debido a que son muy vigorosas. Muchos otros metales que, por razones termodinámicas, podrían reaccionar de esta manera se hacen *inertes cinéticamente* por la presencia de una delgada capa de óxido metálico insoluble. Dichos metales están *pasivados*. Aunque el Be se pasiva y no reacciona con agua ni siquiera en caliente, los otros metales del grupo 2 reaccionan con H_2O para dar H_2, aumentando la reactividad al bajar en el grupo; el Mg no reacciona con agua *fría*.

$$2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2 \qquad (9.10)$$

Un metal está *pasivado* si posee un recubrimiento superficial del óxido metálico que le protege de la reacción, por ejemplo, con el agua.

El dihidrógeno tiene aplicaciones comerciales, siendo la más importante el proceso Haber (*véanse* y), la

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 9.1 Carácter metálico del hidrógeno

La atmósfera de Saturno, Urano, Júpiter y Neptuno es rica en H_2. El *centro* de Saturno y Júpiter está compuesto por hidrógeno sujeto a condiciones extremas y es probable que éste posea carácter metálico. Sin embargo, establecer el carácter metálico del hidrógeno en la Tierra está demostrando ser una tarea muy difícil. En 1996 un informe del Laboratorio Livermore (EEUU) describía cómo cuando se somete una capa fina de H_2 *líquido* a una gran presión por impacto, se observan cambios en la conductividad consistentes con la formación de hidrógeno metálico. En los experimentos se observó que a una presión de 93 GPa (GPa = gigapascal = 10^9 Pa), la resistividad del hidrógeno líquido era $\approx 0.01\ \Omega$ m (resistividad: *véase* **Sección 5.8**). Cuando la compresión de impacto aumentó la presión a 140 GPa, la resistividad del hidrógeno líquido disminuyó a $5 \times 10^{-6}\ \Omega$ m y permaneció constante hasta 180 GPa, la presión más elevada probada. Una resistividad de $5 \times 10^{-6}\ \Omega$ m es típica de un metal líquido; a efectos de comparación, la del mercurio líquido a 273 K a la presión atmosférica es $9.4 \times 10^{-7}\ \Omega$ m. A presión baja, el hidrógeno líquido contiene moléculas H_2; el espacio interbandas (*véase* **Sección 5.8**) es muy grande (≈ 1450 kJ mol^{-1}) y el elemento es un aislante eléctrico. Someter el H_2 líquido a presiones enormes por compresión de impacto da como resultado una reducción drástica en el espacio interbandas. El elemento pasa por una fase semiconductora y finalmente exhibe una conductividad eléctrica típica de un metal cuando el espacio interbandas es ≈ 30 kJ mol^{-1}. La presión tan enorme provoca también que aproximadamente el 10% de las moléculas de H_2 se disocien. Estos resultados pueden aplicarse para actualizar modelos del interior de Júpiter. El radio de Júpiter es 71 400 km y se propone que las condiciones de presión y temperatura son tales que el hidrógeno líquido es metálico relativamente cerca (7000 km) de la superficie del planeta. El campo magnético en la superficie de Júpiter es alrededor de 10^{-3} T (T = tesla) comparado con un fuerza de campo de 5×10^{-5} T en la superficie de la Tierra. Este último es consecuencia del centro de hierro magnético de la Tierra; el primero se origina por el hidrógeno fluido del centro de Júpiter y la elevada fuerza del campo está de acuerdo con el hecho de que el estado metálico se logra relativamente cerca de la superficie del planeta.

Los intentos para impartir carácter metálico al H_2 *sólido*, hasta ahora no han tenido éxito. A presiones extraordinariamente elevadas, H_2 (normalmente una molécula no polar) sufre una redistribución de la carga electrónica de tal manera que la contribución iónica al enlace (representada por la forma de resonancia H^+-H^-) se hace importante. Este notable descubrimiento puede de alguna manera ayudar a explicar por qué los intentos para formar hidrógeno metálico en estado sólido no han tenido éxito.

Bibliografía adicional

P. P. Edwards and F. Hensel (1997) *Nature*, vol. 388, p. 621 – «¿Será el hidrógeno sólido alguna vez un metal?»
W. J. Nellis (2000) *Scientific American*, May issue, p. 60 – «Fabricar hidrógeno metálico»
www.llnl.gov/str/Nellis.html

hidrogenación de grasas insaturadas (para producir, por ejemplo, margarina) y la producción de compuestos orgánicos como el metanol (Ecuación 9.11).

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[\approx 550\ K,\ 50\ bar]{\text{catalizador de Cu-ZnO}} CH_3OH \qquad (9.11)$$

Para estos usos industriales, el H_2 se obtiene *in situ* (porque la densidad y punto de ebullición tan bajos hacen que los costes de transporte sean demasiado altos). Los reactivos de la Reacción 9.11 se llaman colectivamente *gas de síntesis*; la mezcla se fabrica por la *reacción de desplazamiento del gas de agua*, reacción de carbono o un hidrocarburo (por ejemplo, CH_4) con vapor seguida de tratamiento parcial del CO producido con vapor de agua (Ecuación 9.12).

$$\left.\begin{aligned} CH_4 + H_2O &\xrightarrow{1200\ K,\ \text{catalizador de Ni}} CO + 3H_2 \\ CO + H_2O &\xrightarrow{700\ K,\ \text{catalizador de óxido de hierro}} CO_2 + H_2 \end{aligned}\right\} \qquad (9.12)$$

El CO_2 se absorbe, por ejemplo, en disolución de K_2CO_3 de la cual puede recuperarse calentando. La relación H_2:CO en la mezcla del producto puede ser alterada, haciendo de esta reacción una fuente tanto de gas de síntesis como de H_2. Aunque la Ecuación 9.12 muestra *catálisis heterogénea*, el uso de *catálisis homogénea* también es viable (*véase*). La Ecuación 9.12 muestra el uso de CH_4 como precursor; éste representa una materia prima basada en el petróleo y es uno de los varios hidrocarburos adecuados, de bajo peso molecular producidos en el craqueo del crudo. El uso alternativo del carbono (es decir, carbón) significa que la reacción de desplazamiento del gas de agua puede ser adaptada para satisfacer las materias primas comerciales.

En el futuro, el agotamiento de los recursos de combustibles fósiles puede hacer del H_2 la principal alternativa como fuente de energía y una alternativa a la energía nuclear; dicho cambio conduciría a la denominada *economía del hidrógeno*. Puede producirse energía directamente por combustión (H_2 y O_2 se combinan con explosión y esta reacción se utiliza en la propulsión del despegue del transbordador espacial) o por métodos electroquímicos en células de combustible (*véase*). La disponibilidad del H_2O hace que sea una materia de partida atractiva, pero la producción de H_2 a partir de H_2O requiere de forma inevitable un gran *aporte* neto de energía para el cual las fuentes solares son aceptables desde el punto de vista medioambiental, por ejemplo la energía acumulada utilizando células fotovoltaicas podría utilizarse para la electrólisis del agua. La producción *fotolítica* de H_2 a partir de H_2O también es posible, aunque se necesita un catalizador ya que el agua es transparente a la luz. La Ecuación 9.13 representa un proceso de este tipo: el catalizador, A, existe en dos estados de oxidación, la forma oxidada, A(ox) y la forma reducida, A(red). La búsqueda de fotocatalizadores es ahora un área activa de investigación; un ejemplo es el

APLICACIONES

Cuadro 9.2 ¿Sustituirá la célula de combustible al motor de combustión interna?

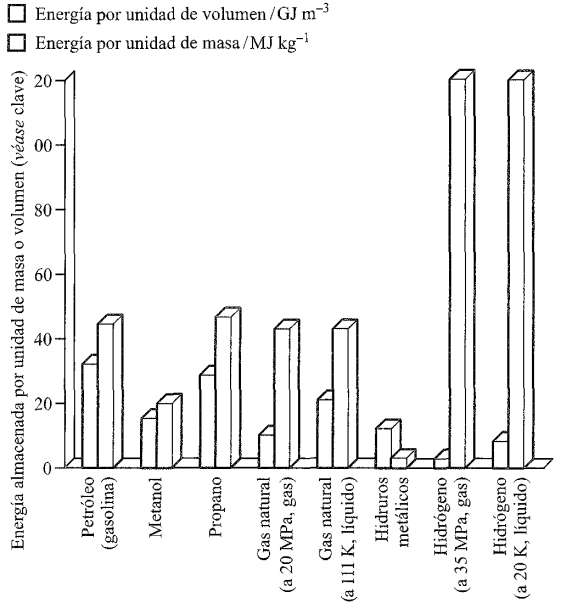
En 1839, William Grove observó que al cortar la corriente en una célula de electrólisis con electrodos de Pt en la que se estaba realizando la electrólisis del agua para dar O_2 y H_2, continuaba fluyendo una pequeña corriente pero en sentido contrario a la corriente que había hecho funcionar la célula de electrólisis. Esta observación constituyó la primera *célula de combustible*, aunque este nombre no fue introducido hasta 1889. La energía química producida a partir de la reacción:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \qquad \textit{catalizada por Pt}$$

se convierte eficazmente en energía eléctrica. Durante el siglo veinte, hubo varios intentos en investigación para aprovechar la energía eléctrica de las células de combustible. Las células de combustible alcalinas (que contienen un electrolito de KOH acuoso, electrodos de carbono y un catalizador de Pt con H_2 como combustible) y las células de combustible de ácido fosfórico (que contienen un electrolito de H_3PO_4 acuoso y electrodos de carbono-platino, con H_2 como combustible), se han utilizado con éxito para producir energía eléctrica y agua potable para las misiones *Géminis*, *Apolo* y el transbordador espacial.

La combustión del H_2 produce *solo* H_2O; por tanto, el hidrógeno es un combustible limpio desde el punto de vista medioambiental que es ideal, en principio, para mover los millones de vehículos de nuestras carreteras. Desde 1997, varias ciudades por todo el mundo han introducido el autobús Daimler-Benz, sin emisiones (el *Nebus*) que contiene una célula de combustible que funciona con H_2 almacenado en depósitos a presión en el techo del autobús. Sin embargo, aplicar esta tecnología al sistema de transporte mundial en su conjunto, o incluso a una parte, tiene importantes obstáculos. En primer lugar, para abrir un mercado competitivo, cualquier producto nuevo de la industria del automóvil debe ser tan eficaz, o más, como los vehículos que funcionan con el motor de combustión interna. Además del rendimiento, los factores a considerar son: coste, almacenamiento del combustible y seguridad; la percepción que se tiene del H_2 es que se trata de un gas explosivo y la mayoría de los consumidores considera probablemente el H_2 más peligroso que los hidrocarburos. En segundo lugar, la infraestructura actual (por ejemplo, distribución de combustible y repostaje) para los sistemas de transporte de vehículos está diseñada para combustibles basados en el carbono. El cambio a los combustibles basados en el hidrógeno sería enormemente caro.

Debido en gran medida a la legislación medioambiental para el control de la contaminación, el final del siglo veinte ha asistido a una gran implicación de la industria del motor en el desarrollo de las células de combustible. La estrategia actual de la industria es que las células de combustible hagan funcionar millones de vehículos para el año 2020. Uno de los problemas que deben solventar los fabricantes de vehículos es cómo debe ser suministrado y almacenado el combustible de hidrógeno. El dihidrógeno es la solución ideal ya que la combustión da un producto de desecho completamente libre de contaminantes (denominado «emisión cero»). En términos de energía almacenada *por unidad de masa*, el H_2 proporciona 120 MJ kg^{-1}. No obstante, debe considerarse lo que significa esto en términos de *volumen* requerido de H_2 que debe ser almacenado en el vehículo para permitir una autonomía aceptable entre paradas de repostaje. Dos formas posibles de almacenar el H_2 son en un depósito de gas presurizado o en un sistema criogénico (es decir, H_2 líquido a 20 K). La capacidad de energía almacenada del H_2 *por unidad de volumen* es $\approx$2.8 GJ m^{-3} a una presión de 35 MPa, o $\approx$8.5 GJ m^{-3} para H_2 *líquido* a 20 K. El gráfico siguiente pone de manifiesto que, en términos de energía almacenada por unidad de masa, el H_2 parece ser un combustible excelente cuando se compara con diferentes combustibles basados en el carbono. Sin embargo, al considerarlo en términos de energía almacenada por unidad de volumen, su comparación no es favorable.



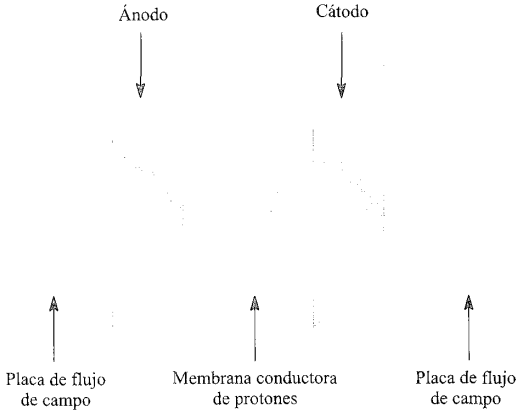
[Datos: B. McEnaney (2003) *Chemistry in Britain*, vol. 39 (número de enero), p. 24.]

El Departamento de energía de EEUU ha propuesto que los fabricantes deberían plantearse un objetivo de 9 GJ m^{-3} de H_2 para un vehículo que funcione con una célula de combustible. Mientras que el H_2 presurizado se acerca escasamente a este objetivo, el diagrama anterior muestra que los hidruros intersticiales (*véase* **Sección 9.7**) pueden almacenar alrededor de 12 GJ m^{-3} y pueden constituir una opción realista para el almacenaje de H_2 en los vehículos. Otra posibilidad es utilizar materiales de carbono, tales como carbón activo (*véase* **Cuadro 13.2**) y nanotubos de carbono (*véase* el final de **Sección 13.4**) que pueden absorber H_2 en los poros de su estructura. Todavía no se tiene claro cuál es la capacidad máxima de almacenaje de hidrógeno de estos materiales y, en esta área, la investigación es sumamente activa. A finales de 2002, Toyota Motor Sales, USA, Inc. anunció la entrega de dos vehículos de célula de combustible a la Universidad de California, Irvine y a la Universidad de California, Davis y en una declaración a la prensa (http://pressroom.toyota.com), la compañía utilizó este hecho para señalar el «primer paso de un plan para establecer asociaciones de células de combustible en la comunidad de California, entre gobierno, industria e instituciones académicas para enfrentarse a los retos que presentan el producto, la infraestructura y la aceptación del consu-

midor». El método para almacenar hidrógeno en el *Toyota FCHV* consiste en depósitos de almacenamiento a presión elevada (35 MPa). La energía eléctrica producida en la célula de combustible hace funcionar el motor eléctrico del vehículo y también recarga una batería de níquel-hidruro metálico que proporciona un suministro secundario de energía.

Una alternativa al uso de un suministro directo de combustible de H_2 es el reabastecimiento del vehículo con un combustible basado en carbono, como el metanol y utilizar un procesador de combustible a bordo para transformarlo en H_2. Este proceso tiene el inconveniente de generar subproductos: CO y/o CO_2 y N_2 o NO_x (*véase* **Cuadro 14.8**). Así, el vehículo se clasifica como de emisión reducida en lugar de emisión cero. La ventaja de utilizar un suministro de H_2 indirecto, más que directo, es que ya no hay necesidad de proporcionar estaciones de combustible de H_2. Como consecuencia, los costes de infraestructura se reducen.

Para finalizar vamos a tratar de la propia célula de combustible. Ya hemos mencionado la célula de combustible original de Grove y las células de combustible alcalina y de ácido fosfórico utilizadas en la tecnología espacial. Otros tres tipos de célula son la célula de combustible de carbonato fundido (con un electrolito de Li_2CO_3/Na_2CO_3 fundidos), la de óxido sólido (que contiene un electrolito de óxido metálico sólido) y la de electrolito de membrana polimérica (PEM). Tanto la célula de combustible de carbonato fundido como la de óxido sólido requieren temperaturas elevadas de operación ($\approx$900 y 1300 K, respectivamente). En la industria del motor, la mayor parte de la atención está centrada en el desarrollo de la célula de combustible PEM. La célula contiene una membrana polimérica conductora de protones, electrodos de carbono y un catalizador de Pt. La temperatura de funcionamiento de $\approx$350 K es relativamente baja y esto significa que el tiempo de arranque es más corto que para las células de combustible de carbonato fundido y óxido sólido. La célula de combustible PEM es en realidad una serie de células. Cada célula se conoce como ensamblaje de electrodo y membrana (MEA) y comprende un ánodo y un cátodo de papel de fibra de carbono-platino separados por una membrana conductora de protones. Esta última está hecha normalmente de Nafion (un polímero perfluorado con grupos de ácido sulfónico unidos al esqueleto). Las unidades MEA (*véase* a continuación) están conectadas en serie por placas de flujo de campo de fibra de carbono o polipropileno a través de las cuales pueden pasar el H_2 y el aire (H_2 al ánodo y O_2 al cátodo):



Las reacciones en el ánodo y el cátodo son respectivamente:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

El paso de protones a través de la membrana permite que tenga lugar la reacción global de producción de energía de la célula:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

Cada célula genera unos 0.7 V, de ahí la necesidad de una serie de células para producir la energía suficiente para el funcionamiento de un motor eléctrico.

En las referencias dadas a continuación pueden encontrarse discusiones más detalladas sobre las células de combustible así como el diseño y los problemas de fabricación que deben solucionarse para hacer de los vehículos impulsados por células de combustible una opción viable en el futuro.

Bibliografía adicional

K.-A. Adamson and P. Pearson (2000) *Journal of Power Sources*, vol. 86, p. 548 – «Hidrógeno y metanol: comparación de su seguridad, economía, eficacia y emisiones».

C. Handley, N. P. Brandon and R. van der Vorst (2002) *Journal of Power Sources*, vol. 106, p. 344 – «Impacto de la normativa de la Unión Europea sobre residuos de vehículos en las opciones finales para las células de combustible de electrolito polimérico».

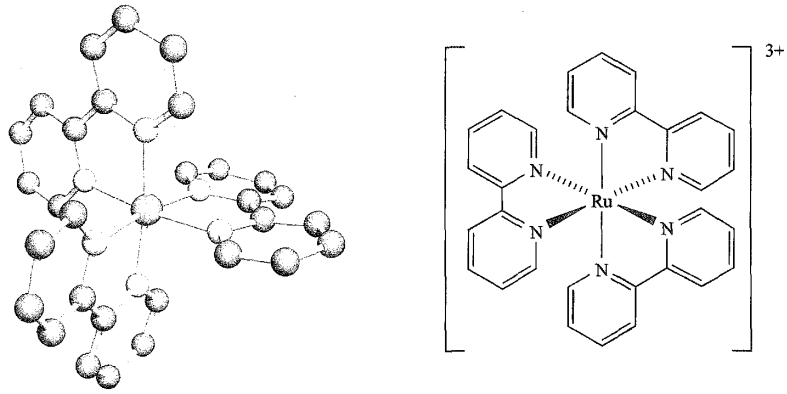
G. Hoogers and D. Thompsett (1999) *Chemistry & Industry*, p. 796 – «Liberar el potencial de la energía limpia».

B. McEnaney (2003) *Chemistry in Britain*, vol. 39 (emitido en enero), p. 24 – «Ir más lejos con el H_2».

B. D. McNichol, D. A. J. Rand and K. R. Williams (2001) *Journal of Power Sources*, vol. 100, p. 47 – «Células de combustible para el transporte por carretera: ¿sí o no?».

D. zur Megede (2002) *Journal of Power Sources*, vol. 106, p. 35 – «Procesadores de combustible para vehículos con células de combustible».

R. M. Ormerod (2003) *Chemical Society Reviews*, vol. 32, p. 17 – «Células de combustible de óxido sólido».



(a) (b)

Fig. 9.2 (a) Estructura de $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ (bpy = 2,2′-bipiridina) determinada por difracción de rayos X para el compuesto $[Ru(bpy)_3][PF_6]_3$ [M. Biner *et al.* (1992) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, p. 5197], y (b) representación esquemática de $[Ru(bpy)_3]^{3+}$. Código de colores: Ru, rojo; C, gris; N, azul; los átomos de H se omiten.

complejo $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ (Figura 9.2) que experimenta el Proceso redox reversible 9.14 (*véase* y la discusión).

$$\left.\begin{aligned} H_2O + 2A(ox) &\xrightarrow{h\nu} \tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2A(red) \\ 2H^+ + 2A(red) &\rightarrow H_2 + 2A(ox) \end{aligned}\right\} \quad (9.13)$$

$$[Ru(bpy)_3]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Ru(bpy)_3]^{2+} \quad (9.14)$$

Un *proceso fotolítico* (*fotólisis*) está iniciado por la luz; en una ecuación, esto se indica con *hν* sobre la flecha; se dice que los reactantes son *fotolizados*.

La fotosíntesis utiliza la luz del sol como fuente de energía; la conversión de CO_2 y H_2O en carbohidratos y O_2 por las plantas que contienen clorofila equivale a la fotólisis del H_2O seguida de reducción del CO_2 por el H_2. Este proceso natural puede ser modificado de manera que se libere algo de H_2 y algunas algas verdeazuladas son efectivas para este propósito.

Estos métodos para producir H_2 están todavía en fase experimental pero tienen una gran importancia potencial.

Reactividad

El dihidrógeno no es muy reactivo en condiciones ambientales, pero la falta de reactividad es de origen cinético (más que termodinámico) y se origina por la fuerza del enlace H–H (Tabla 9.3). La reacción en cadena ramificada de H_2 y O_2 se inicia con una chispa y la explosión resultante (o «pop» en pequeña escala) es bien conocida en el ensayo cualitativo de H_2. Parte del esquema de reacción se da (en forma simplificada) en las Ecuaciones 9.15-9.19; una ramificación eficaz tiene como resultado una reacción rápida, explosiva y es la razón por la cual es efectiva en los combustibles de cohetes.

$$H_2 \rightarrow 2H^{\cdot} \quad \textit{iniciación} \quad (9.15)$$

$$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH^{\cdot} \quad \textit{iniciación} \quad (9.16)$$

$$H^{\cdot} + O_2 \rightarrow OH^{\cdot} + {}^{\cdot}O^{\cdot} \quad \textit{ramificación} \quad (9.17)$$

$${}^{\cdot}O^{\cdot} + H_2 \rightarrow OH^{\cdot} + H^{\cdot} \quad \textit{ramificación} \quad (9.18)$$

$$OH^{\cdot} + H_2 \rightarrow H_2O + H^{\cdot} \quad \textit{propagación} \quad (9.19)$$

Los halógenos reaccionan con H_2 (Ecuación 9.20), disminuyendo la facilidad de reacción al bajar en el grupo 17. Incluso a bajas temperaturas, F_2 reacciona explosivamente con H_2 en una reacción en cadena a través de radicales. En la reacción inducida por la luz de Cl_2 e H_2, la etapa de iniciación es la ruptura homolítica del enlace Cl–Cl para dar radicales $Cl^{\cdot}$ (Ecuación 9.21) que reaccionan con H_2 para dar $H^{\cdot}$ y HCl en una de las etapas de la cadena de radicales; el HCl puede formarse en la etapa de propagación o en la de terminación.

$$H_2 + X_2 \rightarrow 2HX \qquad X = F, Cl, Br, I \quad (9.20)$$

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\cdot} \quad (9.21)$$

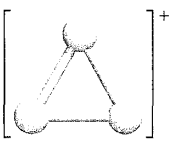
Las reacciones de H_2 con Br_2 o I_2 tienen lugar solo a temperaturas elevadas y también suponen la fisión inicial de la molécula de X_2. Para Br_2 (pero no para I_2) el mecanismo es una cadena de radicales (Secuencia de ecuación 9.22).

Tabla 9.3 Propiedades físicas seleccionadas del H_2.

Propiedad física	**Valor**
Punto de fusión/K	13.66
Punto de ebullición/K	20.13
Entalpía de vaporización/kJ mol^{-1}	0.904
Entalpía de fusión/kJ mol^{-1}	0.117
Densidad (273 K)/g dm^{-3}	0.090
Entalpía de disociación de enlace/kJ mol^{-1}	435.99
Distancia interatómica/pm	74.14
Entropía estándar (298 K)/J K^{-1} mol^{-1}	130.7

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 9.3 El ion $[H_3]^+$



El ion $[H_3]^+$ con forma de triángulo equilátero puede parecer una novedad teórica y, de hecho, ha sido objeto de numerosos estudios teóricos. Sin embargo, de la misma forma que Júpiter ha supuesto un reto en relación al hidrógeno metálico (*véase* **Cuadro 9.1**), ha demostrado también ser fuente de interesantes datos espectroscópicos, cuyo análisis ha confirmado la existencia de $[H_3]^+$. La atmósfera de Júpiter consiste principalmente en dihidrógeno y la formación de $[H_3]^+$ se explica en términos de la ionización de H_2 originada por las colisiones entre moléculas de H_2 y partículas cargadas (con energía cinética *extraordinariamente* elevada) que se originan en la magnetosfera de Júpiter:

$$H_2 \rightarrow [H_2]^+ + e^-$$

Se propone que colisiones adicionales entre H_2 y $[H_2]^+$ conducen a la formación de $[H_3]^+$.

$$H_2 + [H_2]^+ \rightarrow [H_3]^+ + H$$

La química de este catión en la atmósfera de Júpiter y Urano es tema para futuras investigaciones.

Bibliografía adicional

L. M. Grafton, T. R. Geballe, S. Miller, J. Tennyson and G. E. Ballester (1993) *Astrophysical Journal*, vol. 405, p. 761 – «Detección de ion trihidrógeno(1 +) en Urano».

S. Miller and J. Tennyson (1992) *Chemical Society Reviews*, vol. 22, p. 281 – «$[H_3]^+$ en el espacio».

J. Tennyson and S. Miller (2001) *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 57, p. 661 – «Espectroscopia de H_3^+ y su impacto en la astrofísica».

$$\left.\begin{aligned} &Br_2 \rightarrow 2Br^{\cdot} \\ &Br^{\cdot} + H_2 \rightarrow HBr + H^{\cdot} \\ &H^{\cdot} + Br_2 \rightarrow HBr + Br^{\cdot} \\ &HBr + H^{\cdot} \rightarrow Br^{\cdot} + H_2 \\ &2Br^{\cdot} \rightarrow Br_2 \end{aligned}\right\} \qquad (9.22)$$

El dihidrógeno reacciona con muchos metales al calentarlo, para dar hidruros metálicos, MH_n, aunque estos no son necesariamente estequiométricos (por ejemplo, $TiH_{1.7}$, *véase*). Por acción de una descarga eléctrica, el H_2 se disocia parcialmente en átomos, en particular a baja presión. Esto proporciona una fuente reactiva del elemento y facilita la combinación con elementos (por ejemplo, Sn y As) que no reaccionan directamente con el H_2.

La reacción entre N_2 y H_2 (Ecuación 9.23) es de una gran importancia comercial. Sin embargo, la reacción es sumamente lenta y las mezclas de N_2 y H_2 permanecen inalteradas indefinidamente; la manipulación de la temperatura y presión y el uso de un catalizador son esenciales. (Más sobre catalizadores y sus aplicaciones industriales en .)

$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad (9.23)$$

La interacción entre la superficie de un catalizador y el H_2 debilita el enlace H–H y ayuda a romperlo (Figura 9.3). A escala

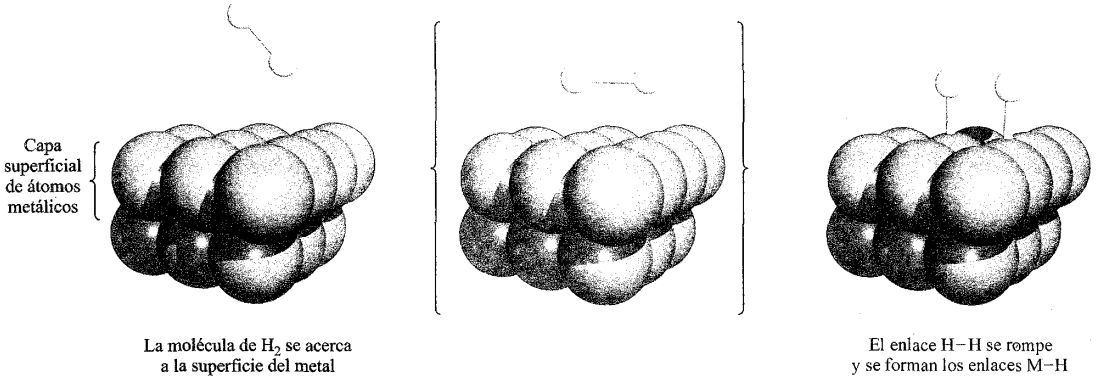


Fig. 9.3 Representación esquemática de la interacción de una molécula de H_2 con la superficie de un metal para átomos de hidrógeno *adsorbidos*. El esquema no implica nada sobre el mecanismo detallado del proceso. Se dan más detalles sobre la catálisis heterogénea en el Capítulo 26.

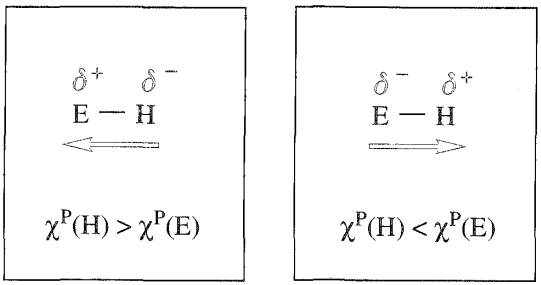


Fig. 9.4 El sentido del momento dipolar en un enlace E–H polar depende de la electronegatividad relativa; los valores de electronegatividad de Pauling, χ^P, se dan en el

industrial, la hidrogenación de gran cantidad de compuestos orgánicos insaturados se lleva a cabo sobre la superficie de metales como Ni, Pd y Pt. El uso de catalizadores homogéneos está siendo cada vez más importante, por ejemplo la Reacción 9.24 (*proceso de hidroformilación*).

$$RHC{=}CH_2 + H_2 + CO \xrightarrow{\text{catalizador de } Co_2(CO)_8} RCH_2CH_2CHO \qquad (9.24)$$

9.5 Enlaces E–H polares y no polares

Aunque nos referimos a compuestos del tipo EH_n (E = cualquier elemento) como *hidruros* y eso suele sugerir la presencia de H^- (o al menos, $H^{\delta-}$), la diferencia de electronegatividad entre E y H significa que el enlace E–H puede ser no polar o polar en cualquiera de los sentidos mostrados en la Figura 9.4. Para H, $\chi^P = 2.2$ y varios enlaces E–H en los cuales E es un elemento del bloque *p* (por ejemplo, B–H, C–H, Si–H, P–H) son esencialmente no polares. Como los metales son electropositivos, el átomo de H en un enlace M–H lleva un carga parcial δ^-. Por el contrario, N, O y F son más electronegativos que el H y, en los enlaces N–H, O–H y F–H, el átomo de H lleva un carga parcial δ^+.

El ambiente molecular de un enlace E–H también influye en la magnitud del dipolo del enlace y en las propiedades asociadas al enlace. Esto se demuestra comparando los valores de pK_a para CH_3CO_2H ($pK_a = 4.75$) y CF_3CO_2H ($pK_a = 0.23$).

9.6 Enlace de hidrógeno

El enlace de hidrógeno

Un *enlace de hidrógeno* se forma entre un átomo de H unido a un átomo electronegativo y un átomo electronegativo que posea un par de electrones sin compartir.

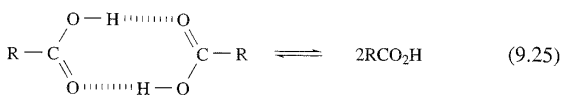
Los datos físicos y de estructuras en estado sólido para muchos compuestos demuestran la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares. Dichas interacciones se originan entre un átomo de H unido a un átomo electronegativo y a un átomo electronegativo que tenga un par de electrones solitario, es decir, X–H···Y donde el átomo Y puede ser igual o no a X. No es necesario que la electronegatividad del átomo X sea muy elevada para que haya una interacción de enlace de hidrógeno significativa. Así, además de enlaces de hidrógeno del tipo F–H···F, O–H···F, N–H···F, O–H···O, N–H···O, O–H···H y N–H···N, se admite ahora que enlaces de hidrógeno más débiles, en particular las interacciones C–H···O, desempeñan un papel importante en la estructura en estado sólido de moléculas pequeñas y en los sistemas biológicos. La gran variedad de interacciones que se clasifican ahora como enlace de hidrógeno significa que su definición no debe ser muy restrictiva. Una definición moderna de enlace de hidrógeno que no se basa directamente en el concepto de electronegatividad ha sido propuesta por Steiner:[†]

> Una interacción X–H···Y se denomina *enlace de hidrógeno* si constituye un enlace localizado y si X–H actúa como dador de protones para Y.

Actualmente se admite que el término «enlace de hidrógeno» cubre una amplia gama de interacciones con la correspondiente variación en la fuerza de la interacción. En la Tabla 9.4 se dan ejemplos representativos.

Ya se ha descrito la red de enlaces de hidrógeno en el hielo (*véase*). En este caso, como en la mayor parte de las interacciones de enlace de hidrógeno, el átomo de H está en una posición *asimétrica* respecto a los dos átomos con los que interacciona. La asociación en los ácidos carboxílicos (*véase*) es una consecuencia del enlace de hidrógeno. En una interacción X–H···Y típica, el enlace covalente X–H es *ligeramente* más largo y más débil que un enlace comparable en ausencia de enlace de hidrógeno. En tales casos, la interacción puede considerarse como una interacción electrostática entre un H con carga δ^+ unido por enlace covalente y un par de electrones solitario del átomo adyacente. Algunas observaciones experimentales no pueden razonarse mediante un modelo puramente electrostático y apuntan hacia una contribución covalente, cuya importancia aumenta al hacerse el enlace de hidrógeno más fuerte.

La Tabla 9.4 muestra valores típicos de entalpía de disociación de enlace para algunos enlaces de hidrógeno. Los datos de la tabla se han obtenido por cálculos en especies aisladas. Estos valores de entalpía son, por tanto, solo aproximados cuando se aplican a enlaces de hidrógeno entre moléculas en una red en estado sólido; los valores de entalpía para estas interacciones no pueden medirse directamente. Un ejemplo de cómo puede obtenerse experimentalmente la fuerza de los enlaces de hidrógeno lo proporciona la disociación de un dímero de ácido carboxílico *en estado vapor* (Ecuación 9.25).



(9.25)

[†] T. Steiner (2002) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, p. 48.

Tabla 9.4 Valores típicos para la entalpía de disociación de diferentes tipos de enlace de hidrógeno. Los valores están calculados para especies en fase gas.[†]

Categoría del enlace de hidrógeno	Enlace de hidrógeno (····)	Entalpía de disociación/kJ mol^{-1}
Simétrico	F····H····F en $[HF_2]^-$ (*véase* Ecuación 9.26)	163
Simétrico	O····H····O en $[H_5O_2]^+$ (*véase* estructura **9.2**)	138
Simétrico	N····H····N en $[N_2H_7]^+$ (*véase* estructura **9.4**)	100
Simétrico	O····H····O en $[H_3O_2]^-$ (*véase* estructura **9.3**)	96
Asimétrico	N–H····O en $[NH_4]^+$····OH_2	80
Asimétrico	O–H····Cl en OH_2····Cl^-	56
Asimétrico	O–H····O en OH_2····OH_2	20
Asimétrico	S–H····S en SH_2SH_2	5
Asimétrico	C–H····O en HC≡CH····OH_2	9
Asimétrico	C–H····O en CH_4····OH_2	1 a 3

[†] Datos tomados de: T. Steiner (2002) *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, p. 48

La posición del Equilibrio 9.25 depende de la temperatura y ΔH° para la reacción puede obtenerse a partir de la variación de K_p con la temperatura:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Para el ácido fórmico (ácido metanoico), se obtiene un valor de ΔH° para la disociación de la Ecuación 9.25 de $+60$ kJ mol^{-1} que también puede ser expresado como $+30$ kJ por mol de enlaces de hidrógeno. A menudo nos referimos a esta cantidad como energía del enlace de hidrógeno, pero esto no es del todo correcto ya que otros enlaces cambian *ligeramente* al romperse los enlaces de hidrógeno (Figuras 9.5a y 9.5b).

En algunas interacciones de enlace de hidrógeno, el átomo de H está en una posición *simétrica*, por ejemplo en $[HF_2]^-$ (*véase*) o $[H_5O_2]^+$ ( ). En la formación de $[HF_2]^-$ (Ecuación 9.26), tiene lugar una apreciable tensión del enlace covalente H–F original para dar dos interacciones H····F equivalentes.

$$HF + F^- \rightarrow [HF_2]^- \qquad (9.26)$$

El enlace en interacciones simétricas X····H····X se plantea mejor en términos de una interacción 3c-2e, es decir, como una interacción *deslocalizada como la descrita para* B_2H_6 *en la Sección* 4.7. Cada enlace H····F es relativamente fuerte (Tabla 9.4), siendo la entalpía de disociación de enlace de magnitud similar a la del enlace F–F en F_2 (158 kJ mol^{-1}); compárese este valor con

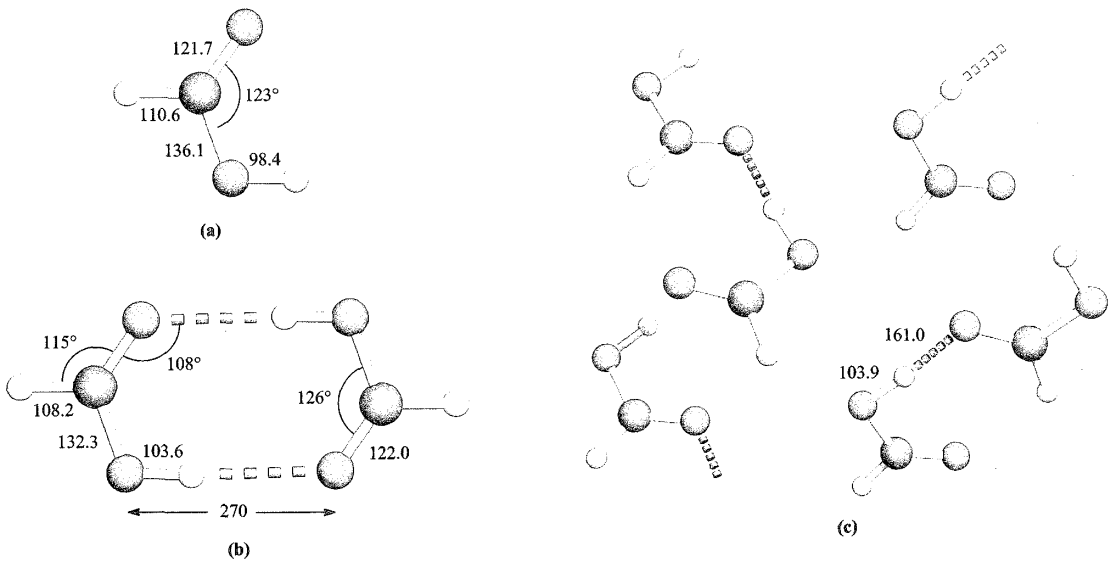
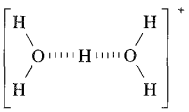


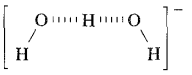
Fig. 9.5 En estado vapor, el ácido fórmico existe como (a) monómero y (b) dímero, cuyas estructuras han sido determinadas por difracción de electrones. (c) En estado sólido se forma un agrupamiento más complejo como se pone de manifiesto en un estudio por difracción de neutrones de ácido fórmico deuterado, DCO_2D; la figura muestra parte del diagrama de empaquetamiento de la celda unidad. [A. Albinati *et al.* (1978) *Acta Crystallogr., Sect B*, vol. 34, p. 2188.] Las distancias están en pm. Código de colores: C, gris; O, rojo; H, blanco; D, amarillo.

la entalpía de disociación de enlace de HF (570 kJ mol^{-1}). Enlaces de hidrógeno fuertes y simétricos con carácter covalente se dan entre átomos similares (*véase* Tabla 9.4). Los ejemplos comunes suponen interacciones entre un ácido y su base conjugada en las que no hay distinción entre el átomo dador (X) y el aceptor (Y), por ejemplo la Ecuación 9.26 y las estructuras **9.2**-**9.5**.



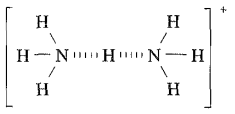
$[H_3O]^+ + H_2O$

(9.2)



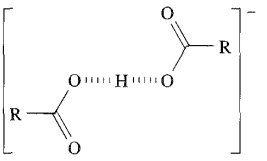
$H_2O + [OH]^-$

(9.3)



$[NH_4]^+ + NH_3$

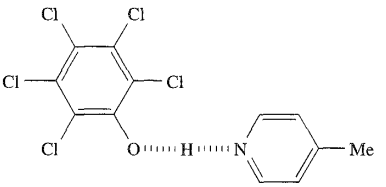
(9.4)



$RCO_2H + [RCO_2]^-$

(9.5)

Los estudios de difracción de neutrones han confirmado que el aducto **9.6** contiene un enlace de hidrógeno N···H···O fuerte, simétrico a 90 K (O–H=N–H=126 pm). Sin embargo, el sistema se complica con la observación de que el átomo de H migra hacia el átomo de O al bajar la temperatura de 200 a 20 K.†



(9.6)

Es frecuente el uso de denominaciones cualitativas como «fuerte», «moderado» (o «normal») y «débil» para enlaces de hidrógeno. Por ejemplo, separaciones O···O cercanas a 240 pm son representativas de interacciones O···H···O fuertes, mientras que las interacciones O–H···O están caracterizadas por distancias O···O más largas, hasta ≈280 pm. Datos‡ precisos de difracción de neutrones y rayos X confirman que para interacciones O–H···O, el acortamiento de la distancia O···O de 280 a 240 pm va acompañado de un cambio de enlaces de hidrógeno asimétricos, electrostáticos a interacciones covalentes. Los enlaces de hidrógeno fuertes son normalmente lineales (es decir, el ángulo X–H–Y es cercano a 180°), mientras que en enlaces de hidrógeno «moderados», los ángulos X–H–Y pueden oscilar entre 130° y 180°. La transición de enlace de hidrógeno «fuerte» a «moderado» no está claramente definida. Los denominados enlaces de hidrógeno «débiles» implican interacciones electrostáticas débiles o fuerzas de dispersión e incluyen interacciones C–H···O; volveremos sobre esto más adelante en esta sección.

Tendencias en los puntos de ebullición, puntos de fusión y entalpías de vaporización para hidruros binarios del bloque *p*

En general se espera que los puntos de fusión y ebullición de los miembros de una serie de compuestos moleculares relacionados aumenten al hacerlo el tamaño molecular, debido al aumento de las fuerzas de dispersión intermoleculares. Esto se ve, por ejemplo, a lo largo de una serie homóloga de alcanos. Sin embargo, la comparación de los puntos de fusión y ebullición de los hidruros del bloque *p*, EH_n, proporciona evidencias de enlace de hidrógeno. La Figura 9.6 muestra que, para E = elemento del grupo 14, los puntos de fusión y ebullición siguen la tendencia esperada, pero para E = elemento del grupo 15, 16 o 17, el primer miembro del grupo muestra un comportamiento anómalo, es decir, los puntos de fusión y ebullición de NH_3, H_2O y HF son más elevados de lo esperado cuando se comparan con sus congéneres más pesados. La Figura 9.7 ilustra que los valores de ΔH_{vap} muestran un patrón similar. Resulta tentador pensar que las Figuras 9.6 y 9.7 indican que el enlace de hidrógeno en H_2O es más fuerte que en HF; desde luego, los valores para H_2O parecen ser particularmente elevados. Sin embargo, esta no es una conclusión fundada. Los puntos de ebullición y los valores de ΔH_{vap} están relacionados con diferencias entre los estados líquido y gaseoso y existen pruebas independientes de que mientras que en el H_2O hay enlace de hidrógeno en el estado líquido pero no en estado vapor, el HF tiene un fuerte enlace de hidrógeno en ambos estados.

Las desviaciones de la regla empírica de Trouton (Ecuación 9.27) son otra manera de expresar los datos de las Figuras 9.6 y 9.7. Para HF, H_2O y NH_3, ΔS_{vap} = 116, 109 y 97 J K^{-1} mol^{-1}, respectivamente. El enlace de hidrógeno en cada líquido, baja su *entropía* y hace que el *cambio* de entropía al pasar de líquido a vapor sea mayor de lo que hubiese sido si el enlace de hidrógeno no hubiese desempeñado un papel importante.

Para *líquido* ⇌ *vapor*:

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{bp} \approx 88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \qquad (9.27)$$

Espectroscopia infrarroja

El espectro IR de un hidrato, alcohol o ácido carboxílico muestra una absorción característica alrededor de 3500 cm^{-1} asignada al modo ν(OH). El ensanchamiento típico de esta banda puede explicarse por la implicación del átomo de hidrógeno del O–H en enlace de hidrógeno. En los casos en que se pueden comparar las frecuencias de tensión de la misma molécula con y sin enlace de hidrógeno (por ejemplo, agua líquida y vapor de

† Para detalles, *véase*: T. Steiner, I. Majerz and C. C. Wilson (2001) *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 40, p. 2651.

‡ P. Gilli *et al.* (1994) *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, p. 909.

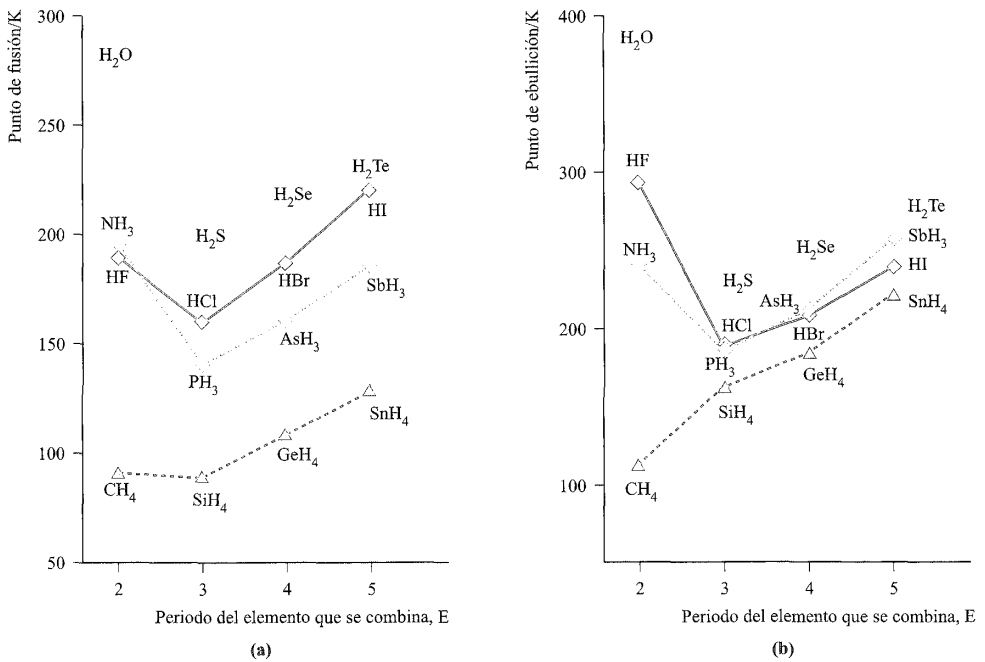


Fig. 9.6 Tendencia en el punto de (a) fusión y (b) ebullición para algunos hidruros del bloque *p*, EH_n.

agua), se observa un desplazamiento a número de onda más alto cuando se pierde el enlace de hidrógeno. Observaciones similares se aprecian en otros sistemas con enlace de hidrógeno.

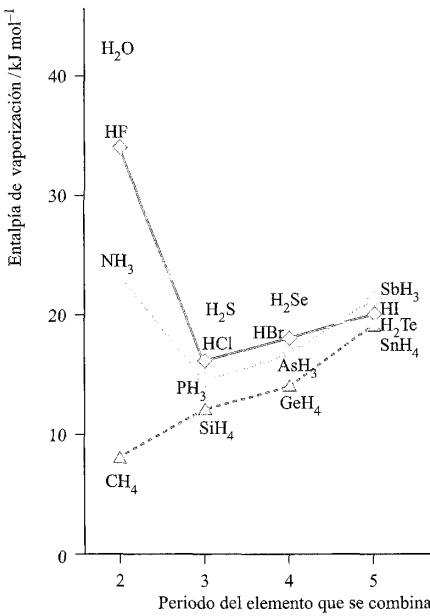


Fig. 9.7 Tendencia en los valores de ΔH_{vap} (medidos en el punto de ebullición del líquido) para algunos hidruros del bloque *p*, EH_n.

Estructuras en estado sólido

La presencia de enlace de hidrógeno tiene importantes efectos en las estructuras en estado sólido de muchos compuestos, como ya se ha visto para el hielo ( ) y los ácidos carboxílicos ( ). Las estructuras en estado *sólido* de algunos ácidos carboxílicos sencillos son más complejas de lo que podría imaginarse. La Figura 9.5c muestra parte del diagrama de empaquetamiento en estado sólido para el ácido fórmico deuterado; la orientación de las moléculas DCO_2D permite el ensamblaje de una red por enlace de hidrógeno más extensa que la de simples dímeros. La estructura en estado sólido del ácido acético es análogamente compleja.

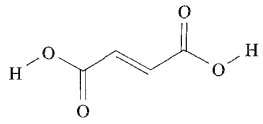
La estructura del HF sólido consiste en cadenas en zigzag (Figura 9.8a) aunque la posición de los átomos de H no se conoce con precisión. Se dispone de parámetros estructurales para varias sales que contienen $[HF_2]^-$, que incluyen datos de difracción de neutrones para especies deuteradas. El anión es lineal, con el átomo de H situado en posición simétrica entre los dos átomos de F (Figura 9.8b); la distancia H–F es relativamente corta lo que está de acuerdo con enlaces de hidrógeno fuertes (*véase* y la discusión anterior).

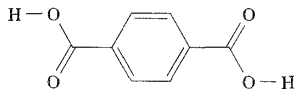
Al describir el ion $[H_3O]^+$ en la Sección 9.2, también se mencionaron $[H_5O_2]^+$ y $[H_9O_4]^+$. Estas últimas especies pertenecen a un grupo más amplio de iones de fórmula general $[H(H_2O)_n]^+$. En disolución, la formación de estos iones es importante para las reacciones que implican transferencia de protones. Los estudios del estado sólido, entre ellos estudios de difracción de neutrones en los que la posición de los átomos de H está determinada con precisión, han proporcionado datos estructurales para los iones

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

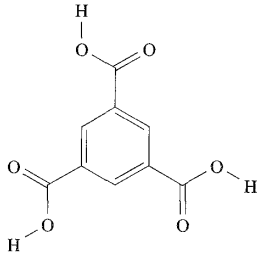
Cuadro 9.4 Enlace de hidrógeno intermolecular en estado sólido: ácidos carboxílicos

La Figura 6.1 muestra cómo el enlace de hidrógeno entre las moléculas de H_2O en estado sólido conduce a la formación de una red rígida. El enlace de hidrógeno entre las moléculas de ácidos carboxílicos conduce a agregaciones en estado sólido (*véase* **Figura 9.5**) y, en el caso de un ácido carboxílico *disfuncional* como el ácido fumárico o el ácido 1,4-bencenodicarboxílico, esto puede conducir a la formación de disposiciones semejantes a lazos.

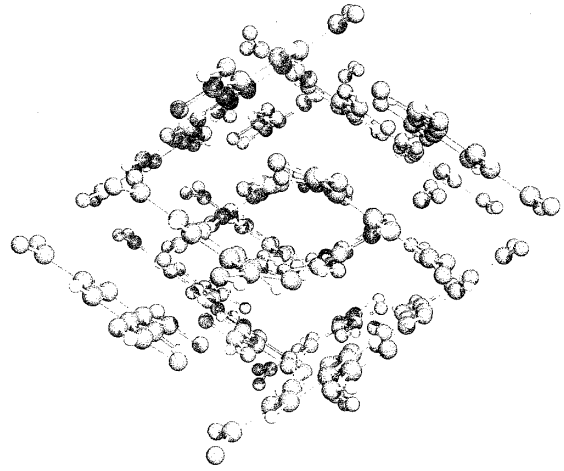




Este potencial para construir estructuras reticulares puede incrementarse añadiendo grupos carboxílicos adicionales, aunque la orientación relativa de los grupos funcionales es importante si se va a establecer en el estado sólido un esqueleto di- o tridimensional. El ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico (ácido trimésico) posee tres grupos CO_2H dispuestos de forma simétrica en el anillo central C_6:

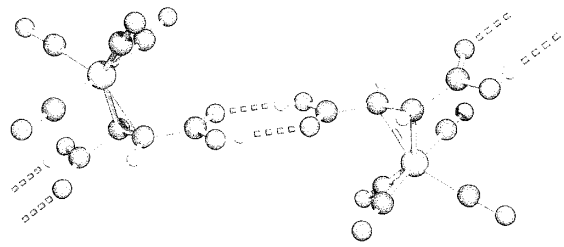


En estado sólido, las moléculas se mantienen juntas por interacciones de enlace de hidrógeno para formar láminas. Estas láminas están interconectadas formando una disposición compleja que contiene canales; a continuación se muestra parte de la red en estado sólido (determinada por difracción de rayos X):



Código de colores: C, gris; O, rojo; H, blanco.

Las moléculas que contienen grupos funcionales de ácido carboxílico no están limitadas a los sistemas orgánicos. Por ejemplo, el doble enlace C=C del ácido fumárico puede interaccionar con un centro metálico en estado de oxidación bajo (*véase* **Capítulo 23**) para formar compuestos organometálicos como $Fe(CO)_4(\eta^2\text{-}HO_2CCHCHCO_2H)$; el prefijo η^2- (*véase* **Cuadro 18.1**) indica que los dos átomos de carbono del enlace C=C del ácido fumárico están unidos al centro de Fe. Puede tener lugar enlace de hidrógeno entre pares de moléculas adyacentes como se muestra a continuación y tales interacciones se extienden por toda la red del estado sólido para producir una extensa disposición tridimensional.



Código de colores: Fe, verde; O, rojo; C, gris; H, blanco.

Bibliografía adicional

J. S. Moore and S. Lee (1994) *Chemistry & Industry*, p. 556– «Construcción de sólidos basados en moléculas».

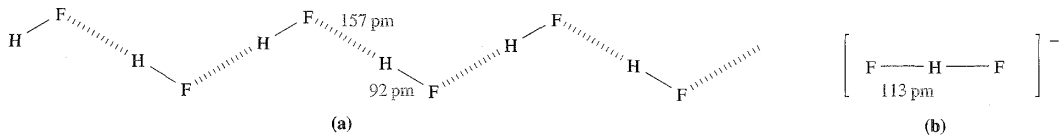


Fig. 9.8 (a) La estructura del HF en estado sólido consiste en cadenas en zigzag. (b) La estructura del ion $[HF_2]^-$, determinada por difracción de rayos X y de neutrones para la sal de K^+.

$[H_5O_2]^+$, $[H_7O_3]^+$, $[H_9O_4]^+$, $[H_{11}O_5]^+$ y $[H_{13}O_6]^+$. En cada ion, los enlaces de hidrógeno desempeñan un papel crucial. Los datos de difracción de neutrones para $[H_5O_2]^+$ en $[V(H_2O)_6][H_5O_2][CF_3SO_3]_4$ (*véase*) revelan una interacción simétrica por enlace de hidrógeno O····H····O. Un estudio de difracción de neutrones del trihidrato del ácido **9.7** muestra la presencia de $[H_7O_3]^+$ junto con la base conjugada del ácido **9.7**. En la unidad $[H_7O_3]^+$, las distancias O····O son 241.4 y 272.1 pm. En esta sistema, el ion $[H_7O_3]^+$ puede describirse en términos de $[H_5O_2]^+ \cdot H_2O$ con un enlace de hidrógeno «fuerte» en la unidad $[H_5O_2]^+$ y una interacción por enlace de hidrógeno «normal» entre las unidades $[H_5O_2]^+$ y H_2O. Se han utilizado éteres corona para estabilizar iones $[H(H_2O)_n]^+$, siendo el factor de estabilización la formación de enlaces de hidrógeno entre los átomos de O del ligando macrocíclico y los átomos de H del ion $[H(H_2O)_n]^+$. Se muestran dos ejemplos en la Figura 9.9 que muestran cómo está encapsulado el ion $[H_5O_2]^+$ dentro de un éter corona individual y la asociación de una estructura en cadena que supone éter corona e iones $[H_7O_3]^+$ alternados. En estos últimos, las longitudes de enlace (estructura **9.8**) determinadas

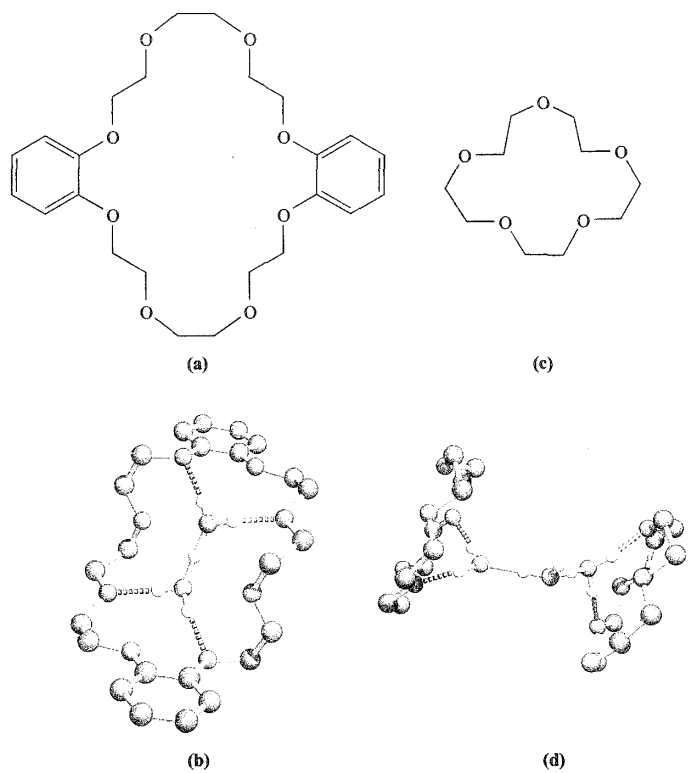


Fig. 9.9 Estabilización del estado sólido de $[H_5O_2]^+$ y $[H_7O_3]^+$ por enlace de hidrógeno con éteres corona: (a) estructura del dibenzo-24-corona-8; (b) estructura de $[(H_5O_2)(\text{dibenzo-24-corona-8})]^+$ determinada para la sal de $[AuCl_4]^-$ por difracción de rayos X [M. Calleja *et al.* (2001) *Inorg. Chem.*, vol. 40, p. 4978]; (c) estructura del 15-corona-5; (d) parte de la estructura en cadena de $[(H_7O_3)(\text{15-corona-5})]^+$ determinada para la sal de $[AuCl_4]^-$ por difracción de neutrones [M. Calleja *et al.* (2001) *New J. Chem.*, vol. 25, p. 1475]. El enlace de hidrógeno entre los iones $[H_5O_2]^+$ y $[H_7O_3]^+$ y los éteres corona se muestra con líneas discontinuas; los átomos de hidrógeno de los éteres corona se omiten para mayor claridad. Código de colores: C. gris; O, rojo; H, blanco.

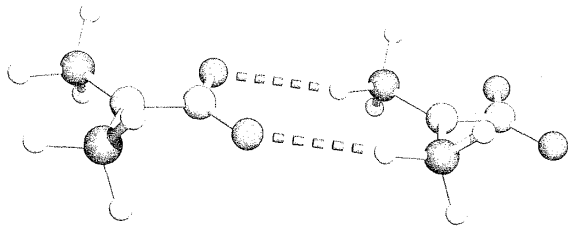
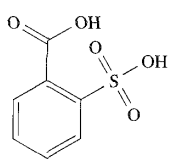
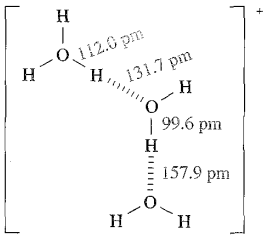


Fig. 9.10 Parte de una de las cadenas con enlace de hidrógeno en la estructura en estado sólido de Me_2NNO_2 determinada por difracción de neutrones [A. Filhol *et al.* (1980) *Acta Crystallogr., Sect. B*, vol. 36, p. 575]. Código de colores: C, gris; N, azul; O, rojo; H, blanco.

por difracción de neutrones muestran dos enlaces de hidrógeno asimétricos y esto es consistente con que $[H_7O_3]^+$ sea considerado en términos de $[H_3O]^+ \cdot 2H_2O$. No hay una formulación detallada para un ion determinado que sea apropiada en todos los casos; el ambiente y el empaquetamiento cristalino de los iones $[H(H_2O)_n]^+$ en una estructura en estado sólido dada, influyen en la descripción detallada del enlace.



(9.7)



(9.8)

Aunque los enlaces de hidrógeno implican normalmente a átomos de F, O o N, como ya hemos mencionado, ésta no es una representación exclusiva. Los ejemplos incluyen la estructura en estado sólido de HCN que presenta una cadena lineal con interacciones C–H···N, el complejo 1:1 formado entre acetona y cloroformo y la existencia de sales que contienen el anión $[HCl_2]^-$. Los enlaces de hidrógeno C–H···O débiles (*véase*), asimétricos juegan un papel importante en la formación de una amplia variedad de estructuras en estado sólido que van de interacciones entre moléculas pequeñas a las de los sistemas biológicos. En la red cristalina, las moléculas de Me_2NNO_2 están dispuestas en cadenas; como muestra la Figura 9.10, los enlaces de hidrógeno C–H···O son responsables de esta disposición ordenada.

Enlace de hidrógeno en sistemas biológicos

No podemos dejar el tema del enlace de hidrógeno sin mencionar su importante papel en los sistemas biológicos, siendo uno de los más conocidos la formación de la estructura de doble hélice del ADN (ácido desoxirribonucleico). Las estructuras de adenina y tiamina coinciden exactamente para permitir el enlace de hidrógeno entre ellas y se hace referencia a ellas como bases complementarias; guanina y citosina forman el segundo par de bases (Figura 9.11). El enlace de hidrógeno entre estos pares de bases en las hebras de ADN conduce a la formación de la doble hélice.[†]

Ejemplo resuelto 9.1 Enlace de hidrógeno

¿En cuál o cuáles de las siguientes mezclas de disolventes habrá enlace de hidrógeno intermolecular entre las diferentes moléculas de disolvente: (a) Et_2O y THF; (b) EtOH y H_2O; (c) $EtNH_2$ y Et_2O? Dibujar diagramas para mostrar las interacciones probables por enlace de hidrógeno.

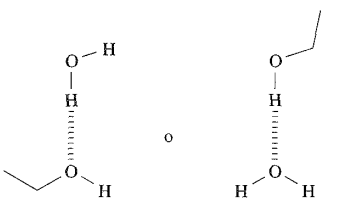
Para cada par de moléculas, buscar (i) un átomo electronegativo en cada molécula y (ii) un átomo de H unido directamente a un átomo electronegativo en una de las moléculas.

(a) Et_2O y THF

No es probable el enlace de hidrógeno.

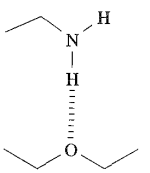
(b) EtOH y H_2O

Es posible el enlace de hidrógeno:



(c) $EtNH_2$ y Et_2O

Es posible el enlace de hidrógeno:



Ejercicios de autoevaluación

1. Sugerir por qué $EtNH_2$ y EtOH son miscibles.
2. Sugerir cómo se ve afectada la estructura del ácido 1,4-bencenodicarboxílico por el enlace de hidrógeno.
   [*Respuesta véase* Cuadro 9.4]
3. Sugerir por qué CH_3CO_2H existe principalmente como dímero en hexano pero como monómero en agua. [*Pista*: Comparar la capacidad del hexano y el agua para participar en enlace de hidrógeno.]

[†] Para una discusión sobre el ADN, *véase*: C. K. Mathews, K. E. van Holde and K. G. Ahern (2000) *Biochemistry*, 3rd edn, Benjamin/Cummings, New York, Capítulo 4.

9.7 Hidruros binarios: clasificación y propiedades generales

La química detallada de la mayor parte de los hidruros se considera en capítulos posteriores.

Clasificación

Las cuatro clases principales en las que conviene clasificar los hidruros binarios son:

- metálicos
- salinos (parecidos a una sal)
- moleculares
- poliméricos

hay varios hidruros que entran en categorías intermedias o frontera.

Hidruros metálicos intersticiales

Los átomos de hidrógeno son los suficientemente pequeños para ocupar huecos intersticiales en una red metálica y la absorción de H_2 por diversos metales (y también aleaciones) conduce a la formación de hidruros metálicos en los cuales los átomos de hidrógeno se alojan en cavidades intersticiales; se denominan *hidruros metálicos intersticiales*. Por ejemplo, se forman hidruros no estequiométricos $TiH_{1.7}$, $HfH_{1.98}$ y $HfH_{2.10}$ cuando reaccionan titanio y hafnio con H_2. El niobio forma una serie de hidruros no estequiométricos de fórmula NbH_x ($0 < x \leqslant 1$) y, con un bajo contenido de hidrógeno, se retiene la estructura bcc del niobio metal. Una propiedad interesante de estos hidruros metálicos es su capacidad para liberar hidrógeno al calentarlos, lo que lleva a su uso como «recipientes de almacenamiento de hidrógeno» (*véase* el diagrama de barras del).

Hidruros salinos

Los hidruros salinos se forman cuando los metales del grupo 1 o 2 (excepto el Be) se calientan con H_2. Todos son sólidos blancos, de elevado punto de fusión (por ejemplo, LiH, pf = 953 K; NaH, pf = 1073 K con descomposición); los hidruros del grupo 1 cristalizan en la red de NaCl y la presencia del ion H^- (*véase*) está indicada por la concordancia entre la energía reticular obtenida a partir del ciclo de Born-Haber y a partir de datos de rayos X y de compresibilidad. Pruebas adicionales vienen del hecho de que la electrólisis de LiH fundido desprende H_2 en el *ánodo* (Ecuación 9.28).

$$\left.\begin{array}{ll} 2H^- \rightarrow H_2 + 2e^- & \textit{en el ánodo} \\ Li^+ + e^- \rightarrow Li & \textit{en el cátodo} \end{array}\right\} \qquad (9.28)$$

La reactividad de los hidruros del grupo 1 aumenta al hacerlo el número atómico y el tamaño iónico del metal; de acuerdo con esto, los valores de $\Delta_f H^\circ$ se hacen menos negativos, siendo el de LiH mucho más negativo que los de los demás hidruros de metales alcalinos. La Tabla 9.5 recoge los factores que contribuyen a esta tendencia. Como el ion hidruro es un factor común en la serie, hay que buscar la medida en la que el valor de $\Delta_{red} H^\circ$ com-

APLICACIONES

Cuadro 9.5 Baterías de níquel-hidruro metálico

La propiedad de los hidruros metálicos de «almacenar» hidrógeno ha sido aplicada a la tecnología de las baterías y, durante las décadas de 1980 y 1990, condujo al desarrollo de la célula de níquel-hidruro metálico (NiMH). La batería NiMH utiliza una aleación metálica como $LaNi_5$ o $M'Ni_5$ donde M' es el «metal misch» (normalmente una aleación de La, Ce, Nd y Pr, *véase* **Tabla 24.1**) que puede absorber hidrógeno y almacenarlo como hidruro, por ejemplo $LaNi_5H_6$. El componente de níquel de la aleación tiene normalmente aditivos de Co, Al y Mn. La aleación metálica forma el cátodo de una batería NiMH, el ánodo está constituida por $Ni(OH)_2$ y el electrolito es una disolución acuosa de KOH al 30%. El cátodo se carga de hidrógeno una vez elaborado en su forma final. El funcionamiento de la célula puede resumirse de la manera siguiente:

$$\textit{Ánodo:}\quad Ni(OH)_2 + [OH]^- \underset{\text{Descarga}}{\overset{\text{Carga}}{\rightleftharpoons}} NiO(OH) + H_2O + e^-$$

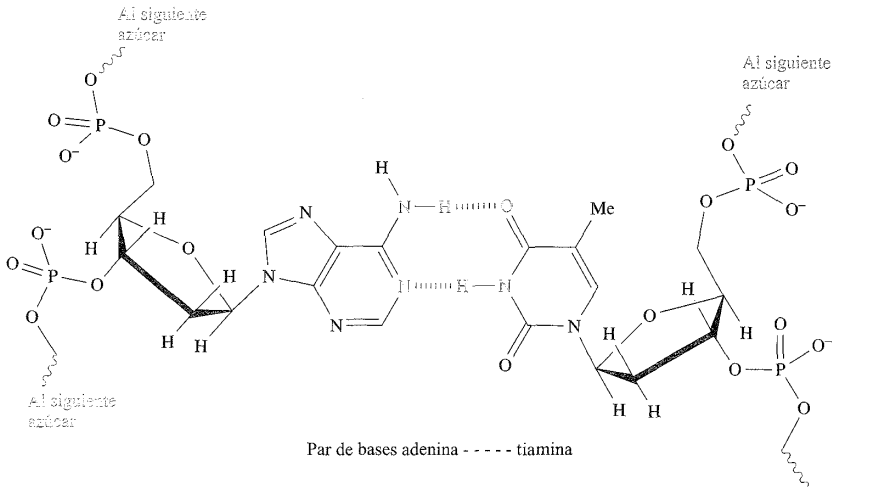
$$\textit{Cátodo:}\quad M + H_2O + e^- \underset{\text{Descarga}}{\overset{\text{Carga}}{\rightleftharpoons}} MH + [OH]^-$$

$$\textit{Global:}\quad Ni(OH)_2 + M \underset{\text{Descarga}}{\overset{\text{Carga}}{\rightleftharpoons}} NiO(OH) + MH$$

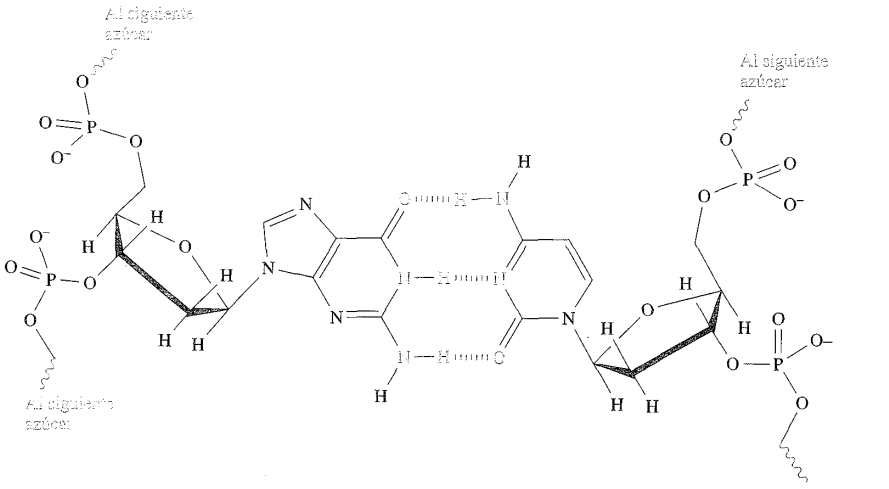
La batería recicla el hidrógeno una y otra vez entre ánodo y cátodo y puede cargarse y descargarse unas 500 veces. Durante la carga, el hidrógeno pasa del ánodo al cátodo y es almacenado en la aleación metálica. Durante la descarga, el hidrógeno es liberado por la aleación, moviéndose del cátodo al ánodo. El diseño y las características de descarga de las baterías NiMH y NiCd (*véase* **Sección 21.2**) son similares pero las baterías NiMH, más modernas, están sustituyendo gradualmente las de NiCd en equipos electrónicos portátiles como ordenadores y teléfonos móviles. Una célula NiMH tiene una capacidad eléctrica ≈40% más elevada que una NiCd con el mismo voltaje de operación y una batería NiMH no genera residuos peligrosos, mientras que el Cd es tóxico. El desarrollo de las baterías NiMH para propulsar vehículos eléctricos o para actuar como fuente de energía secundaria en vehículos eléctricos híbridos, que combinan el motor de combustión interna y el eléctrico, es un tema actual para los fabricantes de vehículos. Sin embargo, las células de combustible son un fuerte competidor para el transporte «limpio» del futuro (*véase* **Cuadro 9.2**).

Bibliografía adicional

Para una discusión sobre el reciclado de baterías NiMH, *véase*:
J. A. S. Tenório and D. C. R. Espinosa (2002) *Journal of Power Sources*, vol. 108, p. 70.



Par de bases adenina - - - - - timina



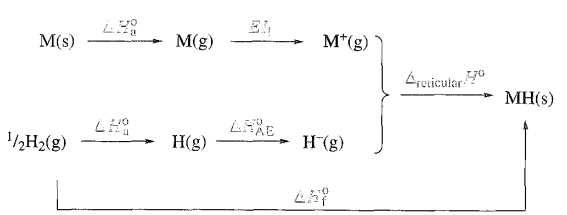
Par de bases guanina - - - - - citosina

Fig. 9.11 Los pares de bases complementarias en el ADN interaccionan por enlace de hidrógeno. El esqueleto de cada hebra del ADN consiste en unidades de azúcar (a las cuales están unidas las bases) conectadas por grupos fosfato.

Tabla 9.5 Los valores de ΔH_f°(298 K) de los hidruros de metales alcalinos, MH, dependen de la magnitud relativa de ΔH_a°(298 K) y EI_1 de los metales y de la energía de red, $\approx \Delta H^\circ_{\text{reticular}}$(298 K) de MH.

Metal	ΔH°_{ao} (M) /kJ mol	EI_1 (M) /kJ mol^{-1}	$\Delta H^\circ_{\text{reticular}}$ /kJ mol^{-1}	ΔH_f° (MH) /kJ mol^{-1}
Li	161	521	−920	−90.5
Na	108	492	−808	−56.3
K	90	415	−714	−57.7
Rb	82	405	−685	−52.3
Cs	78	376	−644	−54.2

pensa la suma de ΔH_f° y EI_1 para que coincida la tendencia en los valores de ΔH_f° (Ecuación 9.29). El ion H^- tiene un tamaño similar al de F^- y de esta manera, la tendencia es paralela a la observada para los fluoruros de metales alcalinos.



(9.29)

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 9.6 Propiedades ópticas extraordinarias de los hidruros de itrio

En 1996 apareció en *Nature* un informe de experimentos en los cuales una película de itrio de 500 nm de espesor (recubierta de una capa de 5-20 nm de paladio para impedir la oxidación atmosférica) se sometió a una presión de 10^5 Pa de H_2 gas a temperatura ambiente. Al difundirse el H_2 a través de la capa de Pd, éste catalizaba la disociación del H_2 en átomos de H que a continuación penetraban en la red del itrio. De ahí se observó lo siguiente:

- inicialmente la película de itrio era una superficie reflectante, es decir, un espejo;
- unos minutos después de que los átomos de H se introdujeran en la red, se observó una superficie parcialmente reflectante que se atribuyó a la formación de YH_2;
- una vez absorbido más hidrógeno y alcanzada una composición de $YH_{2.86}$, la superficie se volvía amarilla y transparente.

Estos sorprendentes cambios eran reversibles. El alojamiento de los átomos de H en la red del metal no es sencillo, ya que la red de átomos de itrio experimenta una transición de fase desde una estructura inicial fcc a una hcp; la red fcc está presente en la fase β-YH_2.

Para tener detalles de estas observaciones y fotografías que muestran las transiciones de espejo a no reflectante, *véase*: J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Groot and N. J. Koeman (1996) *Nature*, vol. 380, p. 231.

Los hidruros salinos reaccionan inmediatamente con disolventes próticos como H_2O (Ecuación 9.30), NH_3 o EtOH, demostrando que el ion H^- es una base muy fuerte. NaH y KH se utilizan ampliamente como agentes de desprotonación (por ejemplo, Reacción 9.31).

$$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2 \qquad (9.30)$$

$$Ph_2PH + NaH \rightarrow Na[PPh_2] + H_2 \qquad (9.31)$$

Entre los hidruros salinos, los que se utilizan más comúnmente son LiH, NaH y KH, pero su sensibilidad a la humedad hace que las condiciones de reacción deben ser anhidras. Son de especial importancia las reacciones entre LiH y Al_2Cl_6 para dar tetrahidruroaluminato(1−) de litio, $Li[AlH_4]$ (también llamado hidruro de aluminio y litio o *lithal*) y entre NaH y $B(OMe)_3$ o BCl_3 (Ecuaciones 9.32 y 9.33) para dar tetrahidroborato(1−) de sodio, conocido normalmente como borohidruro de sodio (*véase*).† Los compuestos $Li[AlH_4]$, $Na[BH_4]$ y NaH tienen una amplia aplicación como agentes reductores, por ejemplo Reacciones 9.34 y 9.35.

$$4NaH + B(OMe)_3 \xrightarrow{520\,K} Na[BH_4] + 3NaOMe \qquad (9.32)$$

$$4NaH + BCl_3 \rightarrow Na[BH_4] + 3NaCl \qquad (9.33)$$

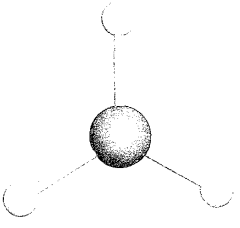
$$ECl_4 \xrightarrow{Li[AlH_4]} EH_4 \qquad E = Si, Ge \text{ o } Sn \qquad (9.34)$$

$$[ZnMe_4]^{2-} \xrightarrow{Li[AlH_4]} [ZnH_4]^{2-} \qquad (9.35)$$

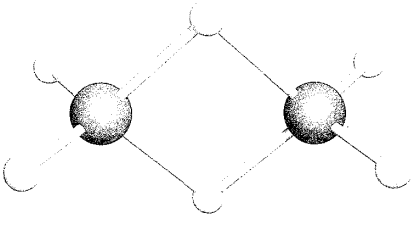
Hidruros moleculares y complejos derivados de ellos

Los hidruros covalentes con estructuras moleculares están formados por los elementos del bloque *p* de los grupos 13 a 17, con excepción de Al (*véase*) y Bi; BiH_3 es inestable térmicamente y se descompone por encima de 198 K; poco se sabe de PoH_2. Los hidruros de los halógenos, azufre y nitrógeno se preparan por reacción de estos elementos con H_2 en condiciones adecuadas (por ejemplo, Reacción 9.23); los hidruros restantes se forman tratando las sales metálicas adecuadas con agua, ácido acuoso o NH_4Br en NH_3 líquido, o utilizando $[BH_4]^-$ o $[AlH_4]^-$, por ejemplo Reacción 9.34. Se dan síntesis específicas en capítulos posteriores.

La mayor parte de los hidruros moleculares son volátiles y tienen estructuras sencillas que cumplen la teoría RPECV (*véase*). Sin embargo, BH_3, **9.9**, aunque se conoce en fase gas, dimeriza para dar B_2H_6, **9.10** y GaH_3 se comporta de manera similar; B_2H_6 y Ga_2H_6 se describen en la Sección 12.5.



(9.9)



(9.10)

Los complejos hidruro moleculares aniónicos de los elementos del bloque *p* incluyen $[BH_4]^-$ y $[AlH_4]^-$, tetraédricos. Tanto

† Se utiliza un sistema de nomenclatura de coordinación para los aniones que contienen H^- y así, $[AlH_4]^-$ se denomina ion tetrahidruroaluminato(1−); los aniones que contienen boro son una excepción y el $[BH_4]^-$ es el ion tetrahidroborato(1−).

$LiAlH_4$ como $NaAlH_4$ se descomponen lentamente para dar Li_3AlH_6 y Na_3AlH_6, respectivamente y Al. Como es difícil localizar los átomos de H en presencia de átomos pesados (*véase* Diagrama 9.5), es normal determinar las estructuras de los análogos deuterados. Tanto Li_3AlD_6 como Na_3AlD_6 contienen iones $[AlD_6]^{3-}$ octaédricos aislados.

Se conocen complejos hidruro-moleculares de metales del bloque *d* de los grupos 7-10 (excluyendo Mn) y los iones opuestos pertenecen normalmente a los grupos 1 o 2, por ejemplo, K_2ReH_9, Li_4RuH_6, Na_3RhH_6, Mg_2RuH_4, Na_3OsH_7 y Ba_2PtH_6. En las estructuras en estado sólido de estos compuestos (cuya determinación utiliza normalmente análogos deuterados), están presentes aniones hidruro metálico aislados con cationes situados en las cavidades entre ellos. El ion $[NiH_4]^{4-}$ de Mg_2NiH_4 es tetraédrico. Los datos de difracción de rayos X han confirmado una estructura piramidal de base cuadrada para $[CoH_5]^{4-}$ (Figura 9.12a) y $[IrH_5]^{4-}$ adopta una estructura análoga. Estos complejos pentahidruro han sido aislados como sales Mg_2CoH_5 y M_2IrH_5 (M=Mg, Ca o Sr). También se han utilizado iones de metales alcalinotérreos para estabilizar sales que contienen $[FeH_6]^{4-}$, $[RuH_6]^{4-}$ y $[OsH_6]^{4-}$ octaédricos (Figura 9.12b). En Mg_3ReH_7 están presentes iones aislados H^- y $[ReH_6]^{5-}$ octaédricos. Sin embargo, en estado sólido Na_3OsH_7 y Na_3RuH_7 contienen aniones bipiramidal pentagonal $[OsH_7]^{3-}$ y $[RuH_7]^{3-}$, respectivamente. La reacción de $Na[ReO_4]$ con Na en EtOH da Na_2ReH_9 y las sales de K^+ y de $[Et_4N]^+$ se han preparado por *metátesis* a partir de Na_2ReH_9. El complejo hidruro K_2TcH_9 puede prepararse por reacción de $[TcO_4]^-$ y potasio en EtOH en presencia de 1,2-etanodiamina.

Una *reacción de metátesis* supone un intercambio, por ejemplo:

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

Los datos de difracción de neutrones para $K_2[ReH_9]$ han confirmado un átomo de Re con coordinación 9 en un ambiente de prisma trigonal con tres topes (Figura 9.12c); se supone que $[TcH_9]^{2-}$ es similar a $[ReH_9]^{2-}$. A pesar de haber dos ambientes diferentes para el H en $[ReH_9]^{2-}$, solo se observa una señal en el espectro ^{1}H-RMN en disolución indicando que el dianión no es rígido estereoquímicamente en la escala temporal de la espectroscopía de RMN (*véase* Capítulo 4). Paladio(II) y platino(II) forman $[PdH_4]^{2-}$ y $[PtH_4]^{2-}$ plano-cuadrados. La sal $K_2[PtH_4]$ se obtiene por reacción de Pt con KH en atmósfera de H_2 (1-10 bar, 580-700 K). También se forma en esta reacción «K_3PtH_5», pero los datos estructurales muestran que contiene iones $[PtH_4]^{2-}$ y H^-. Se necesita asimismo una presión elevada de H_2 para formar $Li_5[Pt_2H_9]$ pero, una vez formado, es estable con respecto a la pérdida de H_2; la estructura de $[Pt_2H_9]^{5-}$ se muestra en la Figura 9.12d. El complejo de Pt(IV) $K_2[PtH_6]$ se obtiene al calentar (775 K) KH y esponja de Pt a una presión de H_2 de 1500-1800 bar; la difracción de neutrones confirma que el ion deuterado $[PtD_6]^{2-}$ es octaédrico. El ion lineal $[PdH_2]^{2-}$ está presente en Na_2PdH_2 y Li_2PdH_2 y contiene Pd(0). La reacción de KH con esponja de Pd a 620 K da un compuesto de fórmula K_3PdH_3; los datos de difracción de neutrones muestran que contiene iones aislados H^- y $[PdH_2]^{2-}$.

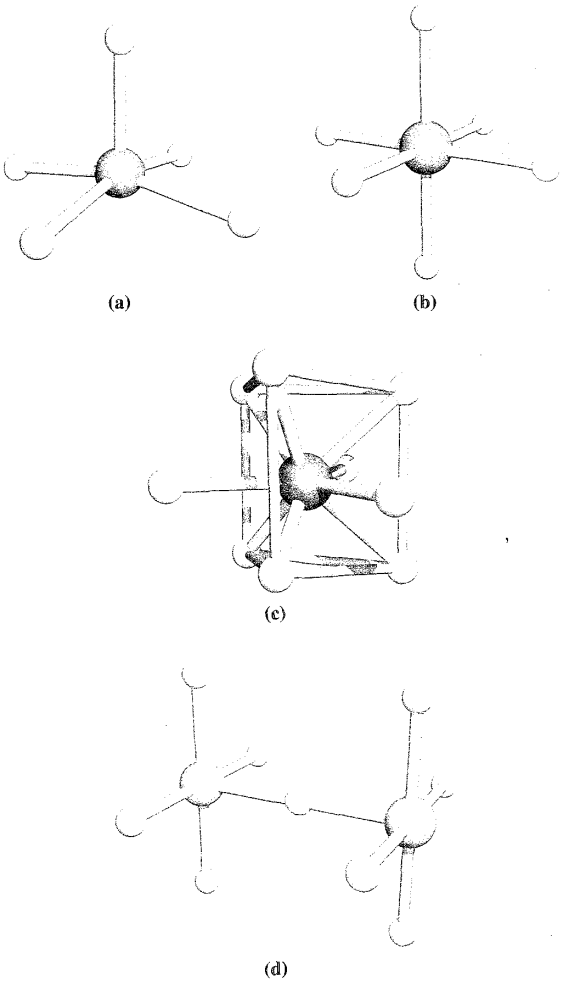


Fig. 9.12 Estructura de (a) $[CoH_5]^{4-}$, (b) $[FeH_6]^{4-}$, (c) $[ReH_9]^{2-}$ y (d) $[Pt_2H_9]^{5-}$.

Hidruros poliméricos

Los hidruros poliméricos (sólidos blancos) están formados por Be y Al. En BeH_2 (Figura 9.13), cada centro de Be es tetraédrico, dando una estructura en cadena en la cual está presente un enlace multicéntrico del tipo descrito para B_2H_6. La estructura

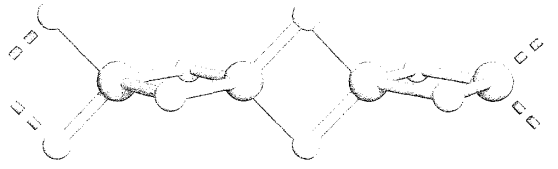


Fig. 9.13 Parte de la estructura de cadena polimérica de BeH_2; los átomos de Be se muestran en amarillo.

de AlH_3 consiste en una red infinita en la cual cada centro de Al(III) está en una posición octaédrica AlH_6; los átomos de H forman puentes entre pares de centros Al.

Hidruros intermedios

No todos los hidruros pueden situarse en las categorías anteriores, por ejemplo los de Pd, Cu, lantánidos y actínidos. El paladio absorbe de manera reversible grandes cantidades de H_2 o D_2 (pero no otros gases, hecho que es muy importante en la separación de H_2 de mezclas gaseosas). El hidrógeno absorbido tiene una movilidad elevada y, aunque la forma en la que está presente no ha sido establecida, se sabe que la composición limitante es $\approx PdH_{0.7}$.

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ion hidrógeno (protón)
- ion oxonio
- hidrato
- disolvente de cristalización
- ion hidruro
- protio
- deuterio
- tritio
- marcaje con deuterio
- pasivado
- gas de síntesis
- reacción de desplazamiento del gas de agua
- catálisis heterogénea
- catálisis homogénea
- economía del hidrógeno
- célula de combustible
- enlace de hidrógeno
- enlace de hidrógeno asimétrico
- enlace de hidrógeno simétrico
- propiedades anómalas de HF, H_2O y NH_3
- regla de Trouton
- compuesto binario
- hidruro metálico
- hidruro salino (parecido a una sal)
- hidruro molecular
- hidruro polimérico
- metátesis

Bibliografía adicional

Hidrógeno-dihidrógeno

M. Kakiuchi (1994) «Hydrogen: Inorganic chemistry» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 3, p. 1444 – Una explicación puesta al día que incluye una discusión detallada sobre isótopos y efectos isotópicos.

Enlace de hidrógeno

G. Desiraju and T. Steiner (1999) *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford – Descripción bien ilustrada y con referencias de una visión moderna del enlace de hidrógeno.

G. R. Desiraju (1996) *Accounts of Chemical Research*, vol. 29, p. 441 – «El enlace de hidrógeno C–H···O: implicaciones estructurales y diseño supramolecular».

J. Emsley (1980) *Chemical Society Reviews*, vol. 9, p. 91 – Revisión sobre enlace de hidrógeno fuerte.

P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti and G. Gilli (1994) *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, p. 909 – «Naturaleza covalente del enlace de hidrógeno fuerte homonuclear. Estudio del sistema O–H···O por métodos de correlación de estructura cristalina».

A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, M. S. Somayazulu, R. J. Hemley and H. K. Mao (1996) *Science*, vol. 273, p. 218 – «Compresión del hielo a 210 gigapascales: evidencias en infrarrojo de un fase con enlace de hidrógeno simétrico».

G. A. Jeffery (1997) *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford – Texto que introduce ideas modernas sobre el enlace de hidrógeno.

K. Manchester (1997) *Chemistry & Industry*, p. 835 – «Mason Gulland: enlace de hidrógeno en el ADN» proporciona una perspectiva histórica sobre la importancia del enlace de hidrógeno en el ADN.

T. Steiner (2002) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, p. 48 – Una revisión excelente del enlace de hidrógeno en estado sólido.

Hidruros metálicos

K. Yvon (1994) «Hydrides: solid state transition metal complexes» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 3, p. 1401 – Una revisión bien ilustrada que cubre los iones hidruro y los hidruros intersticiales.

Problemas

9.1 Confirmar que la diferencia en los valores de $\tilde{\nu}$(O–H) y $\tilde{\nu}$(O–D) dados en la Tabla 9.2 es consistente con las masas isotópicas de H y D.

9.2 (a) Señalar las razones por las que es necesario utilizar disolventes deuterados en la espectroscopía ^{1}H-RMN. (b) Dibujar la estructura de THF-d_8 y DMF-d_7.

9.3 Para el deuterio, $I = 1$. En una muestra totalmente marcada de $CDCl_3$, ¿qué se observa en el espectro ^{13}C-RMN?

9.4 En los espectros ^{1}H-RMN en los que el disolvente es acetonitrilo-d_3, marcado en un 99.6%, se observa un multiplete a δ 1.94. ¿Cómo se origina este multiplete y cuál es su apariencia? [D, $I = 1$; H, $I = \frac{1}{2}$]

9.5 ¿Cómo podría intentarse preparar una muestra de HD puro y establecer la pureza del producto?

9.6 El espectro IR de una disolución 0.01 mol dm^{-3} de *terc*-butanol en CCl_4 muestra un pico nítido a 3610 cm^{-1}; en el

espectro IR de una disolución similar 1.0 mol dm^{-3}, esta absorción es mucho menos intensa, pero se observa un pico muy fuerte y ancho a 3330 cm^{-1}. Razonar estas observaciones.

9.7 Sugerir una explicación para el hecho de que CsCl sólido, pero no LiCl absorbe HCl a bajas temperaturas.

9.8 Sugerir una estructura para el ion $[H_9O_4]^+$.

9.9 Dar una descripción breve, pero crítica, del «enlace de hidrógeno».

9.10 (a) Escribir ecuaciones para las reacciones de KH con NH_3 y con etanol. (b) Identificar los pares ácido-base conjugada en cada reacción.

9.11 Escribir ecuaciones para los procesos siguientes, señalando las condiciones adecuadas:
(a) electrólisis del agua;
(b) electrólisis de LiH fundido;
(c) reacción de CaH_2 con agua;
(d) Mg tratado con ácido nítrico diluido;
(e) combustión de H_2;
(f) reacción de H_2 con CuO.

9.12 Las disoluciones de H_2O_2 se utilizan como agentes de blanqueo. Para la descomposición de H_2O_2 en H_2O y O_2, $\Delta G^\circ = -116.7$ kJ mol^{-1}. ¿Por qué puede almacenarse el H_2O_2 durante un tiempo sin que haya una descomposición importante?

9.13 El hidruro de magnesio posee una red de rutilo. (a) Dibujar una celda unidad de rutilo. (b) ¿Cuál es el número de coordinación y la geometría de los centros de Mg y H en esta estructura?

9.14 Confirmar que la estequiometría del hidruro de aluminio es 1:3 a partir de la descripción del texto de una estructura infinita.

9.15 Discutir el enlace en BeH_2 en términos del esquema de hibridación adecuado. Relacionarlo con una descripción del enlace para Ga_2H_6.

9.16 Sugerir explicaciones para las siguientes tendencias en los datos:
(a) Para CH_4, NH_3 y H_2O en fase gas, $\angle$H–C–H = 109.5°, $\angle$H–N–H = 106.7° y $\angle$H–O–H = 104.5°.
(b) Los momentos dipolares (en fase gas) de NH_3 y NH_2OH son 1.47 y 0.59 D.
(c) La relación $\Delta_{vap}H^\circ$:pe para NH_3, N_2H_4, PH_3, P_2H_4, SiH_4 y Si_2H_6 son, respectivamente, 97.3, 108.2, 78.7, 85.6, 75.2 y 81.9 J K^{-1} mol^{-1}. Sin embargo, para HCO_2H, la relación es 60.7 J K^{-1} mol^{-1}.

Problemas generales

9.17 (a) Utilizar los datos del Apéndice 11 para dar una explicación cuantitativa de por qué el H_2 puede prepararse por medio de la reacción de Zn con ácido mineral diluido, pero no a partir Cu con ácido diluido.
(b) El ion $[H_{13}O_6]^+$ puede existir en más de una forma isomérica. Uno que ha sido determinado estructuralmente se describe en términos de $[(H_5O_2)(H_2O)_4]^+$, en el cual una unidad $[H_5O_2]^+$ con enlace de hidrógeno fuerte está situada en posición central en el ion $[H_{13}O_6]^+$. Dibujar una representación esquemática de este ion y dar la descripción del enlace en él.
(c) El espectro IR de SbH_3 gaseoso muestra absorciones a 1894, 1891, 831 y 782 cm^{-1}. Comentar por qué este hecho proporciona evidencia de que SbH_3 tiene simetría C_{3v} más que D_{3h}.

9.18 (a) Dado que el cambio de entalpía asociado con la adición de $H^+(g)$ a $H_2O(g)$ es -690 kJ mol^{-1} y $\Delta_{hyd}H^\circ(H^+, g) = -1091$ kJ mol^{-1}, calcular el cambio de entalpía asociado con la solvatación de $[H_3O]^+(g)$ en agua.
(b) Describir cómo funciona la batería de níquel-hidruro metálico, dando ecuaciones para las reacciones en cada electrodo durante la carga y descarga.

9.19 (a) Sr_2RuH_6 cristaliza en una red que puede describirse en términos del tipo de estructura de CaF_2 con iones $[RuH_6]^{4-}$ sustituyendo a los iones Ca^{2+}, e iones Sr^{2+} sustituyendo a los iones F^-. Dibujar una celda unidad de CaF_2. Mostrar que en Sr_2RuH_6 cada ion $[RuH_6]^{4-}$ está rodeado por ocho iones Sr^{2+} en una disposición cúbica.
(b) Sugerir productos para las reacciones siguientes:
$SiCl_4 + LiAlH_4 \rightarrow$
$Ph_2PH + KH \rightarrow$
$4LiH + AlCl_3 \xrightarrow{Et_2O}$

9.20 La primera lista contiene la fórmula de un hidruro. Cada uno tiene una «pareja» en la segunda lista de frases. Hacer corresponder las «parejas»; hay solo una combinación para cada par. Las descripciones estructurales se refieren al estado sólido.

Lista 1	**Lista 2**
BeH_2	Red 3D con centros metálicos octaédricos
$[PtH_4]^{2-}$	Hidruro no estequiométrico
NaH	Complejo M(0)
$[NiH_4]^{4-}$	Cadena polimérica
$[PtH_6]^{2-}$	Complejo M(IV)
$[TcH_9]^{2-}$	Complejo hidruro de prisma trigonal con tres topes
$HfH_{2.1}$	Complejo plano-cuadrado
AlH_3	Hidruro salino

9.21 Sugerir explicaciones para las observaciones siguientes.
(a) El fluoruro de amonio forma disoluciones sólidas con el hielo.
(b) La viscosidad disminuye a lo largo de la serie de líquidos $H_3PO_4 > H_2SO_4 > HClO_4$.
(c) El ácido fórmico (metanoico) tiene una constante de Trouton de 60.7 J K^{-1} mol^{-1}.
(d) Los valores de pK_a para el ácido fumárico (*véase*) y su isómero geométrico ácido maleico son:

	$pK_a(1)$	$pK_a(2)$
Ácido fumárico	3.02	4.38
Ácido maleico	1.92	6.23

Capítulo 10

Grupo 1: los metales alcalinos

TEMAS

- Abundancia, extracción y usos
- Propiedades físicas
- Los metales
- Haluros
- Óxidos e hidróxidos
- Sales de los oxoácidos: carbonatos e hidrogenocarbonatos
- Química en disolución acuosa incluyendo complejos macrocíclicos
- Química de coordinación en medio no acuoso

1	2		13	14	15	16	17	18
H								He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	bloque *d*	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

10.1 Introducción

Los metales alcalinos (litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio) son miembros del grupo 1 de la tabla periódica y cada uno de ellos tiene una configuración electrónica de valencia en el estado fundamental ns^1. El estudio de estos metales normalmente ignora el miembro más pesado del grupo; solo se conocen isótopos artificiales del francio y el de vida más larga, $^{223}_{87}Fr$, tiene $t_{\frac{1}{2}} = 21.8$ min.

Ya se han tratado varios aspectos de la química de los metales alcalinos:

- energía de ionización de los metales (Sección 1.10);
- estructura de redes metálicas (Sección 5.3);
- radio metálico, r_{metal} (Sección 5.5);
- punto de fusión y entalpía de atomización estándar de los metales (Sección 5.6);
- radio iónico, r_{ion} (Sección 5.10);
- redes iónicas de NaCl y CsCl (Sección 5.11);
- energía de las disolución de MX (Sección 6.9);
- potenciales de reducción estándar, $E^{\circ}_{M^+/M}$ (Sección 7.7);
- energía de la transferencia de MX del agua a los disolventes orgánicos (Sección 8.3);
- metales alcalinos en NH_3 líquido (Sección 8.6);
- hidruros salinos (Sección 9.7).

10.2 Abundancia, extracción y usos

Abundancia

El sodio y el potasio son abundantes en la biosfera de la Tierra (2.6% y 2.4%, respectivamente) pero no se encuentran en la naturaleza en estado elemental. Las principales fuentes de Na y K (*véase*) son la *sal de roca* (NaCl casi puro), salmuera natural y agua de mar, *silvita* (KCl), *silvinita* (KCl/NaCl) y *carnalita* ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Otros minerales que contienen Na como el bórax ($Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$; *véanse* y) y el nitrato de Chile ($NaNO_3$, *véase*) son fuentes comerciales importantes de otros elementos (por ejemplo, B y N respectivamente). A diferencia de muchos compuestos químicos inorgánicos, el NaCl no necesita fabricarse ya que se dispone de grandes depósitos naturales. La evaporación del agua de mar da una mezcla de sales pero como el NaCl representa el componente principal de la mezcla, su producción por este método es una operación viable. Al contrario que Na y K, la abundancia natural de Li, Rb y Cs es pequeña (abundancia % Rb > Li > Cs); estos metales se encuentran en forma de diversos minerales de silicato, por ejemplo *espodumeno* ($LiAlSi_2O_6$).

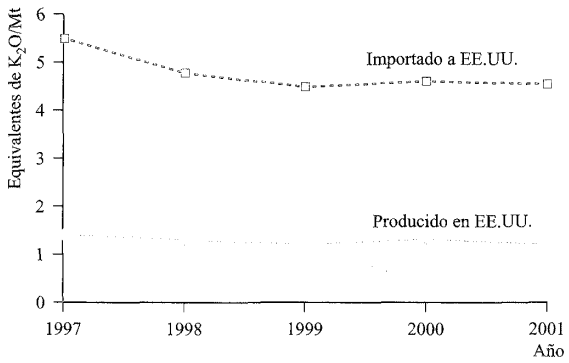
Extracción

El sodio, con mucho el más importante económicamente de los metales alcalinos, se fabrica por medio del proceso Downs en el

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 10.1 Sales de potasio: recursos y demanda comercial

En las tablas de estadísticas sobre producción de minerales, se dan «potasa» y «equivalentes de K_2O», pero de hecho, se refieren a sales de potasio solubles. (En sentido estricto, potasa se refiere solo a KOH). La producción mundial de «potasa» pasó de 0.32 Mt en 1900 a >30 Mt en 2000, siendo los principales productores Canadá y la antigua Unión Soviética, seguidos de Alemania. Importantes países comerciales como EEUU deben importar grandes cantidades de «potasa» para satisfacer la demanda comercial; el gráfico siguiente muestra el balance de las importaciones y la producción nacional en «equivalentes de K_2O» de sales de potasio desde 1997 hasta 2001. Aproximadamente el 95% de la «potasa» producida se destina a su uso como fertilizantes.



[Datos: US Geological Survey]

cual se produce la electrólisis (Esquema 10.1) de NaCl fundido (*véase*); se añade $CaCl_2$ para reducir la temperatura de operación aproximadamente a 870 K, ya que el NaCl puro funde a 1073 K. El diseño de la célula de electrólisis (Figura 10.1) es crítico para impedir que vuelva a formarse NaCl por recombinación de Na y Cl_2. El uso del proceso Downs para la producción de Cl_2 se describe en la .

$$\left.\begin{array}{ll} \textit{En el cátodo:} & Na^+(1) + e^- \rightarrow Na(1) \\ \textit{En el ánodo:} & 2Cl^-(1) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^- \\ \textit{Reacción global:} & 2Na^+(1) + 2Cl^-(1) \rightarrow 2Na(1) + Cl_2(g) \end{array}\right\} \quad (10.1)$$

El litio se extrae a partir de LiCl en un proceso de electrólisis análogo; el LiCl se obtiene en primer lugar del espodumeno por calentamiento con CaO para dar LiOH, que se convierte a continuación en el cloruro. El potasio puede obtenerse por electrólisis a partir de KCl, pero un proceso de extracción más eficaz consiste en la acción de vapor de Na sobre KCl fundido en una torre de fraccionamiento a contracorriente. Esto da una aleación Na–K que puede separarse en sus componentes por destilación. De manera similar, pueden obtenerse Rb y Cs a partir de RbCl y CsCl que se producen en pequeñas cantidades como subproductos en la extracción de Li a partir del espodumeno.

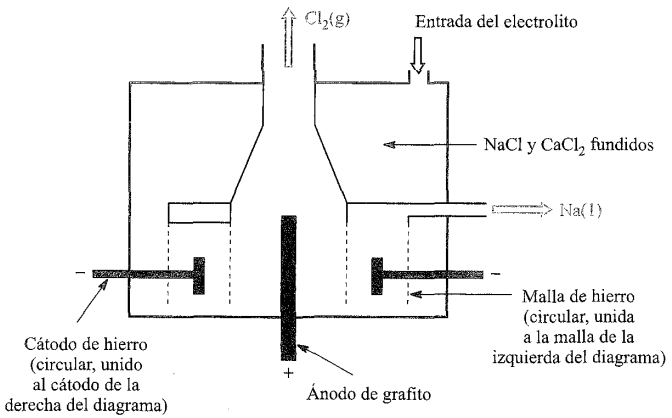


Fig. 10.1 Representación esquemática de la célula de electrólisis del proceso Downs para producir sodio comercialmente a partir de NaCl. Los productos (Na y Cl_2) deben permanecer separados entre sí para impedir su recombinación para formar NaCl.

Pueden obtenerse pequeñas cantidades de Na, K, Rb y Cs por descomposición térmica de sus azidas (Ecuación 10.2); una aplicación de NaN_3 es en los *airbags* de los coches (*véase*). El litio no puede obtenerse mediante una reacción análoga porque los productos se recombinan dando el nitruro, Li_3N (*véase*).

$$2NaN_3 \xrightarrow{570\ K,\ a\ vacío} 2Na + 3N_2 \qquad (10.2)$$

Principales usos de los metales alcalinos y sus compuestos

El litio tiene la densidad más baja (0.53 g cm^{-3}) de todos los metales conocidos. Se utiliza en la fabricación de aleaciones y en determinados vidrios y cerámicas. El carbonato de litio se utiliza en el tratamiento de trastornos maniaco-depresivos, aunque cantidades grandes de sales de litio dañan el sistema nervioso central.

Sodio, potasio y sus compuestos tienen muchos usos de los cuales se proporcionan aquí ejemplos seleccionados. Una aleación de sodio-potasio se utiliza como refrigerante intercambiador de calor en reactores nucleares. Un importante uso de la aleación Na–Pb era la producción del agente antidetonante $PbEt_4$, pero la demanda creciente de combustibles sin plomo hace que cada vez tenga menos importancia. Las variadas aplicaciones de los compuestos de Na incluyen la industria del papel,vidrio, detergente, química y del metal; la Figura 10.2 resume los usos de NaCl y NaOH. En 2000, la producción mundial de NaCl fue de 210 Mt; de esta cantidad, 51.6 Mt se utilizaron en EEUU. El principal consumo de NaCl es para la fabricación de NaOH, Cl_2 (*véase*) y Na_2CO_3 (*véase*). Una gran proporción de sal se utiliza en invierno para el deshielo de las carreteras (Figura 10.2a y Cuadro 11.5). Sin embargo, además de los efectos corrosivos del NaCl, la preocupación medioambiental se ha centrado en los efectos laterales sobre la vegetación del borde de la carretera y el flujo hacia fuentes de agua; Suiza, por ejemplo, funciona con planes de reducción de sal.

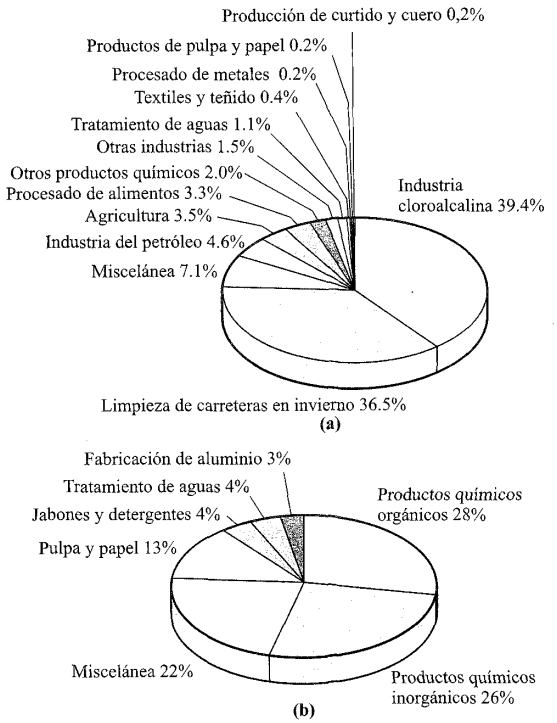


Fig. 10.2 (a) Usos del NaCl en EEUU en 2000 [Datos: US Geological Survey]; (b) usos industriales del NaOH en Europa occidental en 1994 [Datos: *Chemistry & Industry* (1995), p. 832].

Na y K están implicados en diversas funciones electrofisiológicas en animales superiores. La relación $[Na^+]:[K^+]$ es diferente en los fluidos intra- y extracelulares y los gradientes de concentración de estos iones a través de las membranas celulares son el origen de la diferencia de potencial transmembrana que, en las células de los nervios y el músculo, es responsable de la transmisión de los impulsos nerviosos. Una dieta equilibrada incluye por tanto sales de ambos, Na^+ y K^+. El potasio es también un nutriente esencial de las plantas y las sales de K^+ se utilizan ampliamente como fertilizantes. Los usos de Li y Na en baterías se destacan en el Cuadro 10.3 y el uso de KO_2 en máscaras de respiración se describe en la Sección 10.6.

En muchas síntesis orgánicas están involucrados Li, Na o sus compuestos y el uso de los reactivos $Na[BH_4]$ y $Li[AlH_4]$ está generalizado. Los metales alcalinos y algunos de sus compuestos tienen utilidad como catalizadores, por ejemplo la formación de MeOH a partir de H_2 y CO (Ecuación 9.11) en la que el dopaje del catalizador con Cs lo hace más efectivo.

10.3 Propiedades físicas

Propiedades generales

Los metales alcalinos ponen de manifiesto, con más claridad que cualquier otro grupo de elementos, la influencia del aumento del tamaño atómico e iónico en las propiedades físicas y químicas. Así, los metales del grupo 1 se eligen a menudo para ilustrar principios generales. En la Tabla 10.1 se dan algunas propiedades físicas de los metales del grupo 1. Algunos puntos importantes que surgen de estos datos se dan a continuación; *véase* para una discusión detallada sobre la energía de la hidratación de iones.

- Al aumentar el número atómico, los átomos se hacen más grandes y la fuerza del enlace metálico (*véase*) disminuye.
- El efecto del aumento de tamaño compensa el del aumento de la carga nuclear, ya que la energía de ionización disminuye del Li al Cs (*véase*). Los valores de EI_2 para todos los metales alcalinos son tan elevados que la formación de iones M^{2+} en condiciones químicamente razonables, no es viable.
- Los valores de $E^\circ_{M^+/M}$ están relacionados con los cambios de energía que acompañan los siguientes procesos:

$M(s) \rightarrow M(g)$ *atomización*
$M(g) \rightarrow M^+(g)$ *ionización*
$M^+(g) \rightarrow M^+(aq)$ *hidratación*

Tabla 10.1 Algunas propiedades físicas de los metales alcalinos, M y de sus iones, M^+.

Propiedad	Li	Na	K	Rb	Cs
Número atómico, Z	3	11	19	37	55
Configuración electrónica en el estado fundamental	[He]$2s^1$	[Ne]$3s^1$	[Ar]$4s^1$	[Kr]$5s^1$	[Xe]$6s^1$
Entalpía de atomización, ΔH_a° (298 K)/kJ mol^{-1}	161	108	90	82	78
Entalpía de disociación del enlace M–M en M_2 (298 K)/kJ mol^{-1}	110	74	55	49	44
Punto de fusión, pf/K	453.5	371	336	312	301.5
Punto de ebullición, pe/K	1615	1156	1032	959	942
Entalpía estándar de fusión, ΔH_{fus}° (pf)/kJ mol^{-1}	3.0	2.6	2.3	2.2	2.1
Primera energía de ionización, EI_1/kJ mol^{-1}	520.2	495.8	418.8	403.0	375.7
Segunda energía de ionización, EI_2/kJ mol^{-1}	7298	4562	3052	2633	2234
Radio metálico, r_{metal}/pm‡	152	186	227	248	265
Radio iónico, r_{ion}/pm*	76	102	138	149	170
Entalpía estándar de hidratación de M^+, ΔH_{hid}° (298 K)/kJ mol^{-1}	−519	−404	−321	−296	−271
Entropía estándar de hidratación de M^+, ΔS_{hid}° (298 K)/JK^{-1} mol^{-1}	−140	−110	−70	−70	−60
Energía de Gibbs estándar de hidratación de M^+, ΔG_{hid}° (298 K)/kJ mol^{-1}	−477	−371	−300	−275	−253
Potencial estándar de reducción, $E_{M^+/M}^\circ$/V	−3.04	−2.71	−2.93	−2.98	−3.03
Núcleos activos en RMN (% abundancia, espín nuclear)	^{6}Li (7.5, $I=1$); ^{7}Li (92.5, $I=\frac{3}{2}$)	^{23}Na (100, $I=\frac{3}{2}$)	^{39}K (93.3, $I=\frac{3}{2}$); ^{41}K (6.7, $I=\frac{3}{2}$)	^{85}Rb (72.2, $I=\frac{5}{2}$); ^{87}Rb (27.8, $I=\frac{3}{2}$)	^{133}Cs (100, $I=\frac{7}{2}$)

‡ Para un átomo de coordinación 8 en un metal de estructura cúbica centrada en el cuerpo; compárense los valores para átomos de coordinación 12 en el Apéndice 6.
* Para coordinación 6.

y al bajar en el grupo 1, las diferencias en estos cambios de energía casi se cancelan dando como resultado valores similares de $E_{M^+/M}^\circ$. La reactividad más baja del Li frente al H_2O es de origen *cinético* más que termodinámico; el Li es un metal más duro y de punto de fusión más elevado, se dispersa con menor facilidad y reacciona más lentamente que sus congéneres más pesados.

En general, la química de los metales del grupo 1 está dominada por los compuestos que contienen iones M^+. Sin embargo, se conoce un pequeño número de compuestos que contienen el ion M^- (M=Na, K, Rb o Cs) (*véase*); la química de compuestos organometálicos de los metales del grupo 1 es un área creciente que se describe más a fondo en el Capítulo 18.

La consideración de las energías de red calculadas utilizando un modelo electrostático proporciona una explicación satisfactoria al hecho de que los compuestos iónicos sean de importancia capital en la química de Na, K, Rb y Cs. Que el Li muestre un comportamiento denominado «anómalo» y exhiba una *relación diagonal* con el Mg puede explicarse en función de consideraciones energéticas similares. Esto se ve con más detalle en la Sección 11.10.

Espectros atómicos y ensayos a la llama

En estado vapor, los metales alcalinos existen como átomos o moléculas M_2 (*véase*). La fuerza del enlace covalente M–M disminuye al descender en el grupo (Tabla 10.1).

APLICACIONES

Cuadro 10.2 Mantener el tiempo con el cesio

En 1993, el Instituto Nacional de Normas y Tecnología (NIST) implantó un reloj atómico basado en cesio denominado NIST-7 que mantenía el tiempo estándar internacional dentro de un segundo en 10^6 años; el sistema depende de las transiciones repetidas desde el estado fundamental a un estado excitado específico del Cs atómico y del seguimiento de la frecuencia de la radiación electromagnética emitida.

En 1995, se construyó el primer reloj atómico de fuente de cesio en el Observatorio de París, Francia. En 1999 se introdujo en EEUU un reloj de fuente, NIST-F1, que funciona como estándar primario de tiempo y frecuencia del país; la precisión de NIST-F1 es de un segundo en 20×10^6 años. Mientras que los primeros relojes de cesio observaban los átomos de Cs a temperatura ambiente, los relojes de fuente de cesio utilizan el láser para frenar y enfriar los átomos a temperaturas cercanas a 0 K. Para una demostración en línea sobre el funcionamiento del NIST-F1, se puede visitar la página web www.boulder.nist.gov/timefreq/cesium/fountain.htm.

La excitación del electrón exterior ns^1 del átomo M tiene lugar fácilmente y los espectros de emisión se observan sin problemas. Ya se ha descrito el uso de la *línea D del sodio* en el espectro de emisión del Na atómico para medidas de la rotación específica (*véase*). Cuando se trata la sal de un metal alcalino con HCl concentrado (dando un cloruro metálico volátil) y se calienta enérgicamente en la llama Bunsen no luminosa, se observa un color característico en la llama (Li, carmesí; Na, amarillo; K, lila; Rb, rojo-violeta; Cs, azul) y este ensayo *a la llama* se utiliza en el análisis *cualitativo* para identificar el ion M^+. En análisis *cuantitativo* se utiliza el espectro atómico característico en *fotometría de llama* o *espectroscopía de absorción atómica.*

Ejemplo resuelto 10.1 La molécula de Na_2

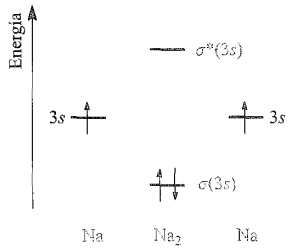
Construir un diagrama OM para la formación de Na_2 a partir de dos átomos de Na utilizando solo los orbitales y electrones de valencia del Na. Utilizar el diagrama OM para determinar el orden de enlace en Na_2.

El número atómico del Na es 11.

La configuración electrónica en el estado fundamental de Na es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ o $[Ne]3s^1$.

El orbital de valencia de Na es el $3s$.

Un diagrama OM para la formación de Na_2 es:



Orden de enlace $= \frac{1}{2}$ [(número de electrones enlazantes) − (número de electrones antienlazantes)]

Orden de enlace en $Na_2 = \frac{1}{2} \times 2 = 1$

Ejercicios de autoevaluación

1. ¿Por qué no es necesario incluir los orbitales y electrones 1*s*, 2*s* y 2*p* en la descripción OM del enlace en Na_2?
2. Utilizar el diagrama OM para determinar si Na_2 es paramagnética o diamagnética. [*Respuesta*: diamagnética]

Véase Problema 10.5 al final del capítulo para ampliar estos ejercicios.

Isótopos radiactivos

Además de la radiactividad del Fr, un 0.02% del K natural consiste en ^{40}K, un emisor de partículas β y positrones con $t_{\frac{1}{2}} = 1.26 \times 10^9$ años. Esto le proporciona al cuerpo humano una fuente de radiactividad, si bien en niveles muy bajos. Los isótopos radiactivos del Cs provenientes de Chernobyl se describieron en el Cuadro 2.2.

Núcleos activos en RMN

Todos los metales alcalinos tienen al menos un núcleo activo en RMN (Tabla 10.1), aunque no todos los núcleos tienen la suficiente sensibilidad para permitir su uso de rutina. Para ejemplos de espectroscopía de RMN que utilizan metales del bloque *s*, *véanse* y .

10.4 Los metales

Aspecto

Los metales Li, Na, K y Rb son de color blanco plateado, pero el Cs tiene un tono amarillo dorado. Todos son blandos, Li el que menos, y la tendencia es consistente con sus puntos de fusión (Tabla 10.1). El punto de fusión especialmente bajo del Cs significa que puede ser líquido a temperatura ambiente en algunos países.

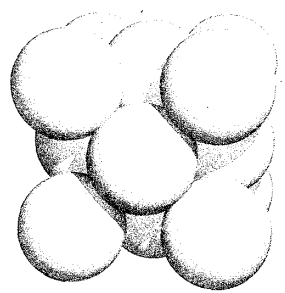
Reactividad

Ya hemos descrito el comportamiento de los metales en NH_3 líquido (*véase*). Los productos finales son amiduros de metales alcalinos (*véase*) siendo $LiNH_2$, $NaNH_2$ y KNH_2 importantes reactivos en síntesis orgánica. En estado sólido, estos amiduros adoptan estructuras formadas por iones $[NH_2]^-$ con empaquetamiento cúbico compacto e iones M^+ ocupando la mitad de los huecos tetraédricos.

Ejemplo resuelto 10.2 Estructura de $NaNH_2$

La estructura en estado sólido de $NaNH_2$ puede describirse aproximadamente como una disposición fcc de iones amiduro con los iones Na^+ ocupando la mitad de los huecos tetraédricos. ¿A qué tipo de estructura (o estructura prototipo) corresponde?

Una disposición cúbica centrada en las caras (es decir, empaquetamiento cúbico compacto) de iones $[NH_2]^-$ (suponiendo que son esféricos) corresponde a la siguiente celda unidad:



APLICACIONES

Cuadro 10.3 Baterías de iones de metales alcalinos

La batería de sodio/azufre funciona a unos 570-620 K y está formada por un ánodo de sodio fundido y un cátodo de azufre líquido separados por un electrólito de alúmina β (*véase* **Sección 27.3**). La reacción de la célula es:

$$2Na(l) + nS(l) \rightarrow Na_2S_n(l) \qquad E_{cel} = 2.0\ V$$

que se invierte cuando se recarga la batería cambiando la polaridad de la célula. Los ensayos con la batería de sodio/azufre (o *batería Beta*) en vehículos eléctricos (EVs) son prometedores, pero se necesita todavía un desarrollo adicional para el mercado comercial. La elevada temperatura operativa es un inconveniente y presenta un riesgo potencial de seguridad.

Varias propiedades del litio, entre ellas su potencial de reducción muy negativo, le hacen adecuado para su uso en baterías. Por ejemplo, la batería de litio/sulfuro de hierro contiene un ánodo de litio y un cátodo de FeS_2 ($E_{cel} = 1.5$ V) y se usa en cámaras. Un avance importante en la tecnología de las baterías ha sido el desarrollo de baterías de iones litio, que se introdujeron por primera vez en el mercado en 1991. La batería de iones litio tiene un potencial de célula de 3.6 V y consiste en electrodo positivo de $LiCoO_2$ separado de un electrodo de grafito por un electrólito sólido a través del cual pueden migrar los iones Li^+ cuando se carga la célula. Los iones Li^+ están *intercalados* en el grafito (*véase* **Sección 13.4**) y vuelven al electrodo de $LiCoO_2$ cuando la célula se descarga. La reacción de la célula puede representarse de la manera siguiente:

$$LiCoO_2 + 6C(\text{grafito}) \underset{\text{descarga}}{\overset{\text{carga}}{\rightleftharpoons}} LiC_6 + CoO_2$$

El factor decisivo en esta batería es que ambos electrodos pueden actuar como *hospedadores* para los iones Li^+ y el sistema se ha denominado célula «mecedora» para reflejar el hecho de que los iones Li^+ se balancean para atrás y para adelante entre los dos materiales hospedadores durante la carga y descarga. Las baterías de iones litio tienen aplicaciones por ejemplo en ordenadores portátiles, teléfonos móviles y reproductores portátiles de CD y tienen uso potencial en coches eléctricos.

Bibliografía adicional

P. G. Bruce (1997) *Chemical Communications*, p. 1817 – «Química en estado sólido de fuentes de energía de litio».

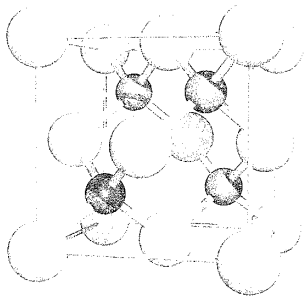
J. R. Owen (1997) *Chemical Society Reviews*, vol. 26, p. 259 – «Baterías recargables de litio».

Y. Nishi (2001) *Journal of Power Sources*, vol. 100, p. 101 – «Baterías secundarias de iones litio; los últimos 10 años y el futuro».

N. Terada, T. Yanagi, S. Arai, M. Yoshikawa, K. Ohta, N. Nakajima, A. Yanai and N. Arai (2001) *Journal of Power Sources*, vol. 100, p. 80 – «Desarrollo de las baterías de litio para el almacenamiento de energía y aplicaciones para vehículos eléctricos».

M. Thackeray (2002) *Nature Materials*, vol. 1, p. 81 – «Un conductor inesperado».

Hay ocho huecos tetraédricos en la celda unidad. Los iones Na^+ ocupan la mitad de estas posiciones intersticiales:



$NaNH_2$ adopta una estructura de blenda de zinc (ZnS) (compárese con la Figura 5.18b).

Ejercicios de autoevaluación

1. Utilizar el diagrama de la celda unidad del amiduro de sodio para confirmar la relación 1:1 $Na^+:[NH_2]^-$.

2. Utilizando el diagrama de la celda unidad de $NaNH_2$, determinar el número de coordinación de cada ion $[NH_2]^-$. Para comprobar la respuesta, pensar cómo puede estar relacionado este número de coordinación con el del ion Na^+.

Aunque Li, Na y K se guardan en un disolvente hidrocarbonado para impedir la reacción con el O_2 atmosférico y el vapor de agua, pueden manejarse al aire, siempre que se evite una exposición excesiva; Rb y Cs deben manejarse en atmósfera inerte. El litio reacciona rápidamente con el agua (Ecuación 10.3); el Na reacciona enérgicamente y K, Rb y Cs reaccionan violentamente produciéndose la ignición del H_2.

$$2Li + 2H_2O \rightarrow 2LiOH + H_2 \qquad (10.3)$$

El sodio se utiliza normalmente como agente de secado para disolventes de éter e hidrocarburos. La eliminación del exceso de Na debe realizarse con cuidado y normalmente supone la reacción del Na con 2-propanol para dar H_2 y $NaOCHMe_2$. Esta es una reacción menos vigorosa, y por tanto más segura, que la de Na con H_2O o un alcohol de baja masa molecular. Un método alternativo para la eliminación de pequeñas cantidades de Na supone añadir H_2O a un recipiente de cerámica lleno de arena (por ejemplo, el tiesto de una planta) en la cual se ha enterrado el

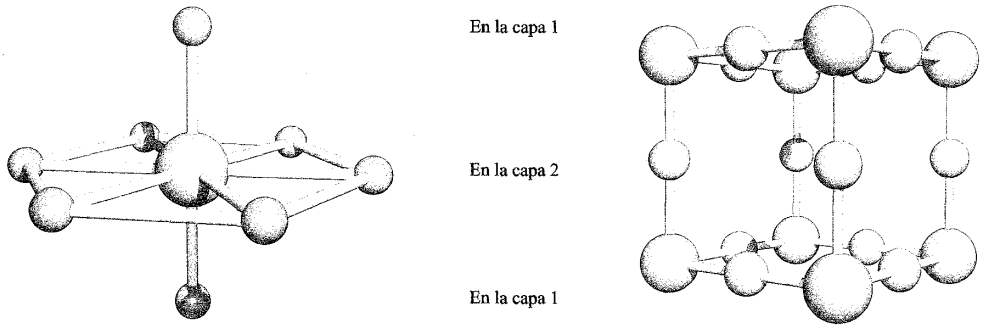


Fig. 10.3 (a) La estructura en estado sólido de Li_3N está formada por capas de iones N^{3-} y Li^+ (relación 1:2) alternando con capas de iones Li^+; estas últimas están ordenadas de manera que se encuentran sobre los iones N^{3-}. Cada N está en un ambiente de bipirámide hexagonal (coordinación 8); hay dos tipos de iones Li^+, los de la capa 1 tienen coordinación 2 y los de la capa 2 tienen coordinación 3 con respecto a los centros de N (*véase* Problema 10.7 al final del capítulo). (b) La celda unidad del nitruro de sodio; Na_3N adopta una estructura anti-ReO_3. Código de colores: N, azul; Li, rojo; Na, naranja.

metal. La conversión de Na en NaOH tiene lugar lentamente y el NaOH reacciona con la arena (es decir, SiO_2) para dar silicato de sodio.[†]

Todos los metales reaccionan con los halógenos (Ecuación 10.4) y con el H_2 al calentarlos (Ecuación 10.5). La energía de la formación del hidruro metálico es en esencia la misma que la de la formación del haluro metálico, expresada en términos de un ciclo de Born-Haber (*véase* Sección 5.7).

$$2M + X_2 \rightarrow 2MX \qquad X = \text{halógeno} \qquad (10.4)$$

$$2M + H_2 \rightarrow 2MH \qquad (10.5)$$

El litio reacciona de manera espontánea con N_2 y la Reacción 10.6 transcurre a 298 K para dar nitruro de litio, marrón rojizo y sensible a la humedad. El Li_3N sólido tiene una estructura de red interesante (Figura 10.3a) y una elevada conductividad iónica (*véase* Sección 7.10). Los intentos para preparar los nitruros binarios de los últimos metales alcalinos no tuvieron éxito hasta 2002. Na_3N (que es muy sensible a la humedad) puede ser preparado en una cámara a vacío depositando sodio y nitrógeno atómicos en un sustrato de zafiro enfriado y calentando después a temperatura ambiente. La estructura de Na_3N contrasta claramente con la de Li_3N (Figura 10.3); Na_3N adopta una estructura anti-ReO_3 (*véase* Figura 7.46 para ReO_3) en la cual los iones Na^+ tienen coordinación 2 y los iones N^{3-} están en posición octaédrica. Las reacciones de los metales alcalinos con O_2 se estudian en la Sección 10.6.

$$6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N \qquad (10.6)$$

Los acetiluros, M_2C_2, se forman al calentar Li o Na con carbono; estos compuestos también pueden prepararse tratando el metal con C_2H_2 en NH_3 líquido. Las reacciones entre grafito y K, Rb o Cs conducen a la formación de *compuestos de intercalación*, C_nM (n = 8, 24, 36, 48, 60) que se estudian más a fondo en la Sección 13.4.

Los metales alcalinos se disuelven en Hg para dar amalgamas (*véase* Sección 9.6). La amalgama de sodio (que es un líquido solo cuando el porcentaje de Na es bajo) es un agente reductor útil en química inorgánica y orgánica; puede utilizarse en medios acuosos porque hay un sobrepotencial grande para la descarga de H_2.

10.5 Haluros

Los haluros MX (*véase* Sección 7.4 para estructuras) se preparan por combinación directa de los elementos (Ecuación 10.4) y todos los haluros tienen valores grandes de ΔH_f° y negativos. Sin embargo, la Tabla 10.2 muestra que para X=F, los valores de ΔH_f°(MX) se hacen *menos negativos* al bajar en el grupo, mientras que la tendencia inversa se cumple para X=Cl, Br e I. Para un metal dado, ΔH_f°(MX) siempre se hace menos negativo al pasar de MF a MI. Estas generalizaciones pueden explicarse en términos de un ciclo de Born-Haber. Consideremos la formación de MX (Ecuación 10.7) con referencia a la Figura 5.24.

$$\Delta H_f^\circ(MX) = \underbrace{\{\Delta H_a^\circ(M) + EI_1(M)\}}_{\text{término dependiente del metal}} + \underbrace{\{\tfrac{1}{2}D(X_2) + \Delta H_{AE}(X)\}}_{\text{término dependiente del halógeno}} + \Delta H_{red}^\circ(MX) \qquad (10.7)$$

Para MF, las cantidades variables son ΔH_a°(M), EI_1(M) y $\Delta H_{reticular}^\circ$(MF) y de la misma forma para MCl, MBr y MI. La suma de ΔH_a°(M) y EI_1(M) da, para la formación de Li^+ 681, de Na^+ 604, de K^+ 509, de Rb^+ 485 y de Cs^+ 454 kJ mol^{-1}. Para

[†] *Véase*: H. W. Roesky (2001) *Inorganic Chemistry*, vol. 40, p. 6855–«Una eliminación de sodio y potasio con agua, sencilla y benigna con el medio ambiente».

Tabla 10.2 Entalpía de formación estándar (ΔH_f°) y energía de red (ΔH_{red}°) de los haluros de metales alcalinos, MX.

	M	ΔH_f°(MX)/kJ mol^{-1}				ΔH_{red}°(MX)/kJ mol^{-1}			
		El tamaño del ion haluro aumenta →				El tamaño del ion haluro aumenta →			
		F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
El tamaño del ion metálico aumenta ↓	Li	−616	−409	−351	−270	−1030	−834	−788	−730
	Na	−577	−411	−361	−288	−910	−769	−732	−682
	K	−567	−436	−394	−328	−808	−701	−671	−632
	Rb	−558	−435	−395	−334	−774	−680	−651	−617
	Cs	−553	−443	−406	−347	−744	−657	−632	−600

los fluoruros, la tendencia en los valores de ΔH_f°(MF) dependen de los valores relativos de $\{\Delta H_a^\circ(M) + EI_1(M)\}$ y $\Delta H_{reticular}^\circ$(MF) (Tabla 10.2), lo mismo para cloruros, bromuros y yoduros. La inspección de los datos muestra que la variación de $\{\Delta H_a^\circ(M) + EI_1(M)\}$ es *menor* que la variación de ΔH_{red}°(MF), pero *mayor* que la variación de $\Delta H_{reticular}^\circ$(MX) para X=Cl, Br e I. Esto se debe a que la energía de red es proporcional a $1/(r_+ + r_-)$ (*véase*) y así la variación de $\Delta H_{reticular}^\circ$(MX) para un haluro determinado es la mayor cuando r_- es más pequeño (para F^-) y la menor cuando r_- es más grande (para I^-). Considerando los haluros de un metal determinado (Ecuación 10.7), el pequeño cambio en el término $\{\frac{1}{2}D(X_2) + \Delta H_{AE}(X)\}$ (−249, −228, −213, −188 kJ mol^{-1} para F, Cl, Br, I, respectivamente) está compensado por la disminución de $\Delta H_{reticular}^\circ$(MX). En la Tabla 10.2, obsérvese que la *diferencia* entre los valores de ΔH_f°(MF) y ΔH_f°(MI) *disminuyen* de manera significativa al *aumentar* el tamaño del ion M^+.

La solubilidad de los haluros de metales alcalinos en agua está determinada por un delicado balance entre energía de red y energía libre de hidratación (*véase* para ΔG_{sol}° y ΔG_{hid}°). LiF tiene la energía de red más elevada de los haluros de metales del grupo 1 y solo es moderadamente soluble, pero las relaciones de solubilidad entre los demás haluros requieren una discusión detallada que queda fuera del alcance de este libro.[†] Las sales LiCl, LiBr, LiI y NaI son solubles en algunos disolventes orgánicos que contienen oxígeno, por ejemplo el LiCl se disuelve en THF y MeOH; la formación de complejos del ion Li^+ o Na^+ con los disolventes dadores *O* es probable en todos los casos (*véase*). Tanto LiI como NaI son muy solubles en NH_3 líquido, formando complejos; se ha aislado el complejo inestable $[Na(NH_3)_4]I$ y contiene un ion Na^+ con coordinación tetraédrica.

En estado vapor, los haluros de los metales alcalinos están presentes principalmente como pares iónicos, pero las medidas de longitudes de enlace M–X y de momentos dipolares eléctricos sugieren que las contribuciones covalentes al enlace, en especial en los haluros de litio, son importantes.

[†] Para una discusión adicional, *véase*: W. E. Dasent (1984) *Inorganic Energetics*, 2nd edn, Cambridge University Press, Cambridge, Capítulo 5.

10.2 Óxidos e hidróxidos

Óxidos, peróxidos, superóxidos, subóxidos y ozónidos

Cuando los metales del grupo 1 se calientan en exceso de aire o en O_2, los principales productos obtenidos dependen del metal: *óxido* de litio, Li_2O (Ecuación 10.8), *peróxido* de sodio, Na_2O_2 (Ecuación 10.9) y los *superóxidos* KO_2, RbO_2 y CsO_2 (Ecuación 10.10).

$$4Li + O_2 \rightarrow 2Li_2O \quad \textit{formación de óxido} \quad (10.8)$$

$$2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2 \quad \textit{formación de peróxido} \quad (10.9)$$

$$K + O_2 \rightarrow KO_2 \quad \textit{formación de superóxido} \quad (10.10)$$

Los óxidos Na_2O, K_2O, Rb_2O y Cs_2O pueden obtenerse impuros utilizando un suministro limitado de aire, pero se preparan mejor por descomposición térmica de los peróxidos o superóxidos. El color de los óxidos varía del blanco al naranja; Li_2O y Na_2O forman cristales blancos mientras que K_2O es amarillo pálido, Rb_2O amarillo y Cs_2O naranja. Todos los óxidos son bases fuertes, aumentando la basicidad de Li_2O a Cs_2O. Se puede obtener un peróxido de litio por acción de H_2O_2 en una disolución etanólica de LiOH, pero se descompone al calentar. El peróxido de sodio (ampliamente utilizado como oxidante) se fabrica calentando Na metal sobre chapas de Al al aire; cuando está puro, Na_2O_2 es incoloro y el color amarillo tenue observado normalmente se debe a la presencia de pequeñas cantidades de NaO_2. Los superóxidos y peróxidos contienen los iones $[O_2]^-$, paramagnéticos y $[O_2]^{2-}$, diamagnéticos, respectivamente (*véase* al final del capítulo). Los superóxidos tienen mo-

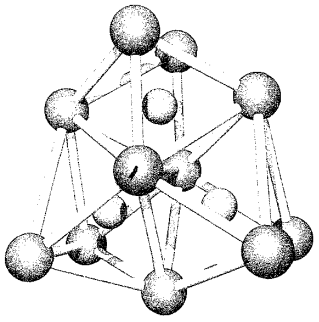


Fig. 10.4 La estructura del subóxido $Cs_{11}O_3$ consiste en tres unidades octaédricas que comparten caras, con oxígeno en el centro. Código de colores: Cs, azul; O, rojo.

mentos magnéticos de $\approx 1.73\ \mu_B$ que es consistente con un electrón desapareado.

La oxidación parcial de Rb y Cs a temperatura baja da *subóxidos* como Rb_6O, Rb_9O_2, Cs_7O y $Cs_{11}O_3$. Su estructura consiste en unidades octaédricas de los iones metálicos, con el oxígeno situado en el centro; los octaedros están fusionados compartiendo caras (Figura 10.4). Las fórmulas de los subóxidos son engañosas en términos de estados de oxidación. Cada uno de ellos contiene iones M^+ y O^{2-} y, por ejemplo, la fórmula de Rb_6O está mejor escrita como $(Rb^+)_6(O^{2-})\cdot 4e^-$, indicando la presencia de electrones libres.

Los óxidos, peróxidos y superóxidos de los metales alcalinos reaccionan con agua según las Ecuaciones 10.11-10.13. Un uso del KO_2 es para máscaras de respiración en las que absorbe H_2O produciendo O_2 para la respiración y KOH, que absorbe el CO_2 exhalado (Reacción 10.14).

$$M_2O + H_2O \rightarrow 2MOH \qquad (10.11)$$

$$M_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2O_2 \qquad (10.12)$$

$$2MO_2 + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2O_2 + O_2 \qquad (10.13)$$

$$KOH + CO_2 \rightarrow KHCO_3 \qquad (10.14)$$

El peróxido de sodio reacciona con CO_2 para dar Na_2CO_3, lo que hace que resulte adecuado para su uso en la purificación del aire en espacios reducidos (por ejemplo, submarinos); KO_2 actúa de manera análoga pero es más eficaz.

Aunque todos los peróxidos del grupo 1 se descomponen al calentarlos según la Ecuación 10.15, su estabilidad térmica depende del tamaño del catión; Li_2O_2 es el peróxido menos estable, mientras que Cs_2O_2 es el más estable. La estabilidad de los superóxidos (en relación a la descomposición a M_2O_2 y O_2) sigue una tendencia similar.

$$M_2O_2(s) \rightarrow M_2O(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \qquad (10.15)$$

Los ozónidos, MO_3, que contienen el ion angular paramagnético $[O_3]^-$ (*véase*) se conocen para todos los metales alcalinos. Las sales KO_3, RbO_3 y CsO_3 pueden prepararse a partir de peróxidos o superóxidos por reacción con ozono, pero este método falla, o da un bajo rendimiento, para LiO_3 y NaO_3. Estos ozónidos se han preparado recientemente en amoniaco líquido por interacción de CsO_3 con una resina de intercambio iónico cargada con iones Li^+ o Na^+. Los ozónidos explotan con violencia.

Una *resina de intercambio iónico* está formada por una fase sólida (por ejemplo, una zeolita) que contiene grupos ácidos o básicos que pueden intercambiarse con cationes o aniones respectivamente, a partir de disoluciones que se hacen pasar a través de la resina; una aplicación importante es la purificación de agua (*véase* **Cuadro 15.3**).

Hidróxidos

En 2002 se utilizaron $\approx$45 Mt de NaOH (*sosa cáustica*) en todo el mundo; más o menos un tercio del total se fabricó en EEUU (*véase*). Se utiliza NaOH en toda la química orgánica e inorgánica siempre que se necesita un álcali barato, los usos industriales se resumen en la Figura 10.2b. El NaOH sólido (pf 591 K) se maneja con frecuencia en forma de escamas o bolas y se disuelve en agua con un desprendimiento considerable de calor. El hidróxido de potasio (pf 633 K) se asemeja mucho al NaOH en la preparación y propiedades. Es más soluble que NaOH en EtOH, en el cual produce una pequeña concentración de iones etóxido (Ecuación 10.16); esto origina el uso de KOH *etanólico* en síntesis orgánica.

$$C_2H_5OH + [OH]^- \rightleftharpoons [C_2H_5O]^- + H_2O \qquad (10.16)$$

Las estructuras cristalinas de los hidróxidos del grupo 1 normalmente son complicadas, pero la forma de KOH a temperatura elevada tiene la red del NaCl en la que los iones $[OH]^-$ experimentan rotación lo que los hace pseudoesféricos.

La reacción de los hidróxidos de metales alcalinos (*véase*) con ácidos y óxidos ácidos no requiere mención especial (*véase* al final del capítulo). Sin embargo, las reacciones con CO son de interés ya que dan formiatos (metanoatos) metálicos, por ejemplo la Reacción 10.17.

$$NaOH + CO \xrightarrow{450\ K} HCO_2Na \qquad (10.17)$$

Muchos no metales se desproporcionan al tratarlos con álcali acuoso: P_4 da PH_3 y $[H_2PO_2]^-$, S_8 da S^{2-} y una mezcla de oxoaniones, y el Cl_2 reacciona para dar Cl^- y $[OCl]^-$ o $[ClO_3]^-$ (*véase también*). Los no metales que no forman hidruros estables y los metales anfóteros reaccionan con MOH acuoso para dar H_2 y oxoaniones, por ejemplo la Reacción 10.18.

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2 \qquad (10.18)$$

10.7 Sales de los oxoácidos: carbonatos e hidrógenocarbonatos

Las propiedades de las sales de metales alcalinos de la mayor parte de los oxoácidos dependen del oxoanión presente y no del catión; así, se suelen estudiar las sales de los oxoácidos con los ácidos apropiados. Sin embargo, destacamos los carbonatos e hidrogenocarbonatos por su importancia. Mientras que Li_2CO_3 es moderadamente soluble en agua, los demás carbonatos de los metales del grupo 1 son muy solubles.

APLICACIONES

Cuadro 10.4 La industria cloroalcalina

La *industria cloroalcalina* produce cantidades enormes de NaOH y Cl_2 por electrólisis de NaCl *acuoso* (salmuera).

En el ánodo: $2Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

En el cátodo: $2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow 2[OH]^-(aq) + H_2(g)$

Se dispone de tres tipos de células electrolíticas:

- la célula de mercurio que utiliza un cátodo de mercurio;
- la célula de diafragma que utiliza un diafragma de amianto para separar el cátodo de acero y el ánodo de grafito o titanio recubierto de platino;
- la célula de membrana en la cual se coloca entre ánodo y cátodo una membrana de intercambio de cationes, con elevada permeabilidad para los iones Na^+ y baja permeabilidad para los iones Cl^- y $[OH]^-$.

En 2000, se fabricaron $\approx$45 Mt de Cl_2 mediante el proceso cloroalcalino lo que representa el 95% del suministro global. Los principales productores son EEUU, Europa occidental y Japón. Mientras que la industria cloroalcalina japonesa opera casi exclusivamente con la célula de membrana, EEUU es partidario del uso de la célula de diafragma y solo algo más de la mitad de la industria de Europa occidental mantiene el uso de la célula de mercurio. Por motivos medioambientales, la industria cloroalcalina está siendo presionada para sustituir las células de mercurio y de diafragma por la célula de membrana. Este no es el único problema medioambiental al que debe enfrentarse la industria; la demanda de Cl_2 ha caído en la industria de la pulpa y el papel y en la producción de clorofluorocarbonos, siendo estos últimos retirados como resultado del *Protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono*. De todas formas, la demanda neta de Cl_2 permanece elevada, siendo utilizado en gran parte para la producción de cloroetileno (policloruro de vinilo, PVC). Los usos del Cl_2 se resumen en la **Figura 16.2**.

El NaOH acuoso del proceso electrolítico se evapora para dar NaOH sólido (sosa cáustica) como un sólido blanco, translúcido que se funde y se vacía en barras o se convierte en escamas o bolas. Los usos del NaOH se resumen en la **Figura 10.2b**.

La industria cloroalcalina pone de manifiesto un interesante problema de mercado. Mientras que la electrólisis de la salmuera produce NaOH y Cl_2 en una *relación molar fija*, la demanda para los dos productos químicos es diferente y no está relacionada. Curiosamente, los precios de los dos productos químicos siguen tendencias opuestas; en tiempos de recesión, la demanda de Cl_2 cae de forma más acusada que la de NaOH, con el resultado de que el precio del Cl_2 disminuye al aumentar las reservas. Por el contrario, la demanda industrial de Cl_2 aumenta más rápido que la de NaOH cuando la economía es fuerte; en consecuencia el precio del álcali cae al aumentar las reservas. Evidentemente, el resultado neto es importante para la estabilidad a largo plazo de la industria cloroalcalina en su conjunto.

Bibliografía adicional

N. Botha (1995) *Chemistry & Industry*, p. 832 – «Perspectivas para el mundo de la industria cloroalcalina».

R. Shamel and A. Udis-Kessler (2001) *Chemistry & Industry*, p. 179 – «Productos químicos al por mayor: los ciclos cloroalcalinos críticos continúan».

En muchos países, el carbonato de sodio (ceniza de sosa) y el hidrogenocarbonato de sodio (llamado normalmente bicarbonato de sodio) se preparan mediante el proceso Solvay (Figura 10.5), pero está siendo sustituido en los casos en que se dispone de fuentes naturales del mineral *trona*, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ (por ejemplo, en EEUU). La Figura 10.5 muestra que el NH_3 puede ser reciclado, pero la mayor parte del residuo de $CaCl_2$ se vierte (por ejemplo, al mar) o se utiliza para la limpieza de carreteras en invierno (*véase*). En 2001 la producción mundial de carbonato de sodio fue de $\approx$35 Mt; de esta cantidad, 10.3 Mt se produjeron en EEUU. Este país (un exportador neto de Na_2CO_3) consumió $\approx$6.4 Mt de carbonato de sodio en 2003; los usos se resumen en la Figura 10.6. El hidrogenocarbonato de sodio, aunque es un producto directo del proceso Solvay, también se fabrica haciendo pasar CO_2 a través de una disolución acuosa de Na_2CO_3 o disolviendo trona en H_2O saturada con CO_2. Sus usos incluyen la utilización como agente espumante, aditivo alimentario (por ejemplo, levadura en polvo) y efervescente en productos farmacéuticos. La compañía Solvay ha desarrollado un proceso para utilizar $NaHCO_3$ en el control de la contaminación, por ejemplo neutralizando SO_2 o HCl en las emisiones de residuos industriales o de otro tipo.

Hay algunas diferencias notables entre las sales $[CO_3]^{2-}$ y $[HCO_3]^-$ de Na^+ y de otros metales alcalinos. Mientras que $NaHCO_3$ puede separarse en el proceso Solvay por *precipitación*, no ocurre lo mismo con $KHCO_3$. De ahí que K_2CO_3 se produzca no vía $KHCO_3$, sino por reacción de KOH con CO_2; K_2CO_3 se utiliza en la fabricación de ciertos vidrios y cerámicas. Entre sus aplicaciones, el $KHCO_3$ se utiliza como agente tampón en el tratamiento de aguas y la producción del vino. El carbonato de litio (*véase*) es solo moderadamente soluble en agua; «$LiHCO_3$» no ha sido aislado. La estabilidad térmica de los carbonatos de los metales del grupo 1 con respecto a la Reacción 10.19 aumenta al descender en el grupo, al aumentar r_{M^+}, siendo un factor crucial la energía de red. Dicha tendencia en estabilidad es común a todas las series de oxosales de los metales alcalinos.

$$M_2CO_3 \xrightarrow{\Delta} M_2O + CO_2 \qquad (10.19)$$

La estructura en estado sólido de $NaHCO_3$ y $KHCO_3$ presenta enlace de hidrógeno (*véase*). En $KHCO_3$, los aniones se asocian por pares (Figura 10.7a) mientras que en $NaHCO_3$, hay cadenas infinitas (Figura 10.7b). En ambos casos los enlaces de hidrógeno son asimétricos. Los silicatos de sodio son también de una gran importancia comercial: *véanse* y .

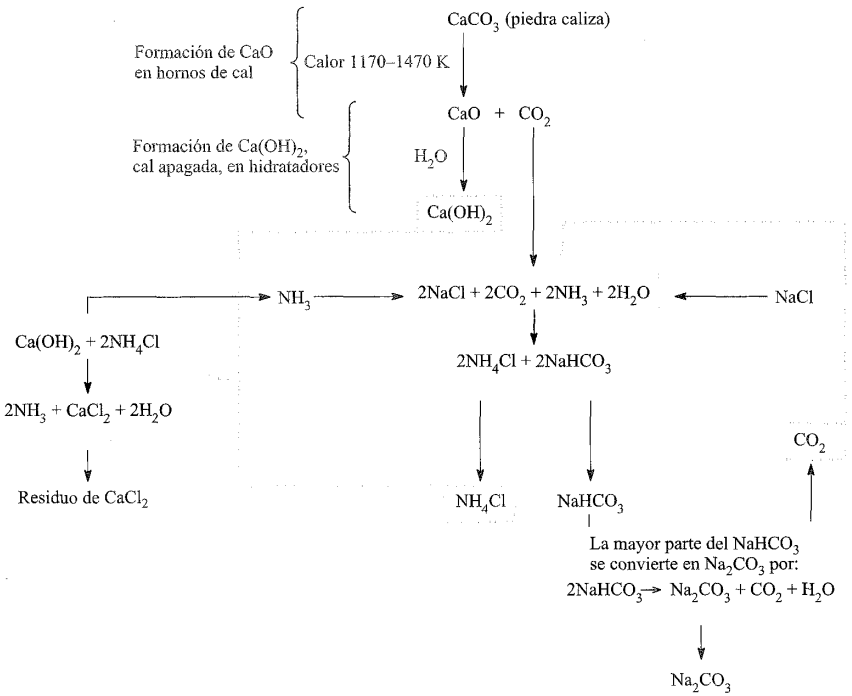


Fig. 10.5 Representación esquemática del proceso Solvay para la fabricación de Na_2CO_3 y $NaHCO_3$ a partir de $CaCO_3$, NH_3 y NaCl. Las partes de reciclado del proceso se muestran en azul, con líneas discontinuas.

10.8 Química en disolución acuosa incluyendo complejos macrocíclicos

Iones hidratados

Los cationes de metales alcalinos hidratados se introdujeron en las Secciones 6.7 y 6.9. Algunas sales de Li^+ que contienen aniones pequeños (por ejemplo, LiF, Li_2CO_3) son moderadamente solubles en agua, pero para aniones grandes, las sales de Li^+ son solubles mientras que muchas sales de K^+, Rb^+ y Cs^+ son moderadamente solubles (por ejemplo, $MClO_4$, $M_2[PtCl_6]$ para M=K, Rb o Cs).

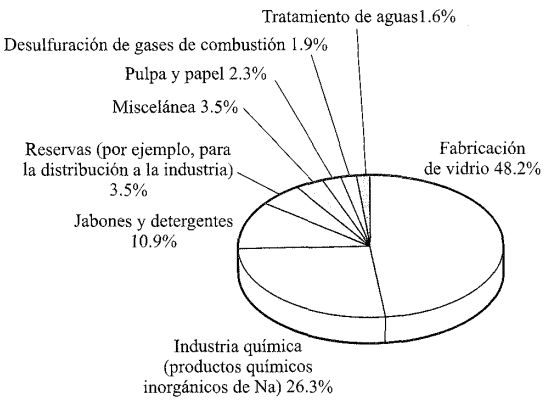


Fig. 10.6 Usos del Na_2CO_3 en EEUU en 2001 [Datos: US Geological Survey].

Ejemplo resuelto 10.3 Sales en disolución acuosa

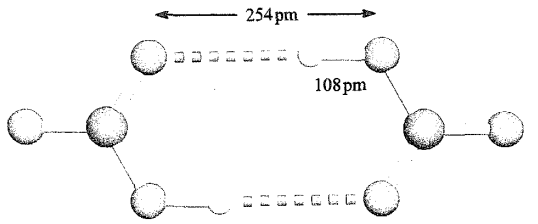
A partir de Rb_2CO_3, ¿cómo podría prepararse y aislar $RbClO_4$?

Rb_2CO_3 es soluble en agua, mientras que $RbClO_4$ es moderadamente soluble. Por lo tanto un método conveniente de preparación es la neutralización de Rb_2CO_3 en $HClO_4$ acuoso con la formación de un precipitado de $RbClO_4$. ¡*Precaución*! los percloratos son potencialmente explosivos.

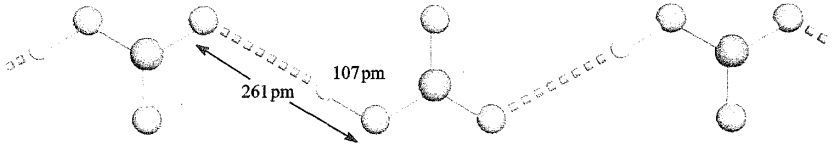
Ejercicios de autoevaluación

Las respuestas pueden encontrarse leyendo el texto.

1. La reacción de $CsNO_3$ y ácido perclórico ¿sería un método adecuado para preparar $CsClO_4$?
2. ¿Sería la recolección del precipitado de $LiClO_4$ obtenido por la reacción en disolución acuosa de Li_2CO_3 y $NaClO_4$ un método conveniente para preparar y aislar $LiClO_4$?
3. La solubilidad del sulfato de sodio en agua, expresada en g de sulfato de sodio por 100 g de agua, aumenta de 273 a 305 K,



(a)



(b)

Fig. 10.7 En estado sólido, el enlace de hidrógeno tiene como resultado la asociación de aniones en $NaHCO_3$ y $KHCO_3$ y la formación de (a) dímeros en $NaHCO_3$ y (b) cadenas infinitas en $KHCO_3$. Código de colores: C, gris; O, rojo; H, blanco.

mientras que de 305 a 373 K la solubilidad disminuye ligeramente. ¿Qué puede deducirse de estas observaciones? [*Pista*: ¿está implicado solo un sólido?]

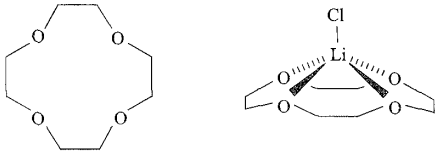
En disoluciones *diluidas*, los iones de los metales alcalinos rara vez forman complejos, pero cuando se forman, por ejemplo con $[P_2O_7]^{4-}$ y $[EDTA]^{4-}$ (*véase*), el orden normal de las constantes de estabilidad es $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$. Por el contrario, cuando los iones acuosos se adsorben en una *resina de intercambio iónico*, el orden de la fuerza de adsorción es normalmente $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$, lo que sugiere que los *iones hidratados* están adsorbidos, ya que la energía de hidratación disminuye a lo largo de la serie y la interacción total (es decir, hidratación primaria más interacción secundaria con más moléculas de agua) es mayor para el Li.

Iones complejos

A diferencia de los ligandos inorgánicos sencillos, los *poliéteres* y, en particular, los *poliéteres cíclicos* forman complejos con los iones de metales alcalinos bastante fuertes. Los *éteres corona* son éteres cíclicos que incluyen 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano (Figura 10.8a), cuyo nombre común es 18-corona-6; esta nomenclatura da el número total de átomos (C + O) y el número de átomos de O en el anillo. La Figura 10.8b muestra la estructura del catión $[K(18\text{-corona-}6)]^+$; el ion K^+ está coordinado por los seis dadores *O*. El radio de la cavidad† dentro del 18-corona-6 es 140 pm y es comparable con los valores de r_{ion} para los iones de los metales alcalinos que van de 76 pm para Li^+ a 170 pm para Cs^+ (Tabla 10.1). El radio del ion K^+ (138 pm) se corresponde bien con el del macrociclo y las constantes de estabilidad para la formación de $[M(18\text{-corona-}6)]^+$ (Ecuación 10.20) en acetona siguen la secuencia $K^+ > Rb^+ > Cs^+ \approx Na^+ > Li^+$.

$$M^+ + 18\text{-corona-}6 \rightleftharpoons [M(18\text{-corona-}6)]^+ \qquad (10.20)$$

Los diferentes éteres corona tienen tamaños de cavidad diferentes, aunque ésta no es una propiedad fija debido a la capacidad del ligando para cambiar de conformación. Así, los radios de los huecos en 18-corona-6, 15-corona-5 y 12-corona-4 pueden tomarse aproximadamente como 140, 90 y 60 pm, respectivamente. Es peligroso sin embargo, suponer que un complejo $[ML]^+$ no podrá formarse simplemente porque el tamaño de M^+ no se ajusta correctamente al tamaño del hueco del ligando macrocíclico L. Por ejemplo, si el radio de M^+ es ligeramente mayor que el radio de L, puede formarse un complejo en el cual M^+ se sitúa por encima del plano que contiene los átomos dadores, por ejemplo [Li(12-corona-4)] (**10.1**). Otra posibilidad es que se forme un complejo $[ML_2]^+$ 1:2 en el que el ion metálico esté situado entre los dos ligandos, por ejemplo $[Li(12\text{-corona-}4)_2]^+$. Hay que observar que estos últimos ejemplos se refieren a complejos cristalizados de disoluciones.



(10.1)

El concepto de la correspondencia del tamaño del hueco del ligando con el tamaño del ion metálico ha desempeñado un papel en la discusión sobre la aparente selectividad de determinados ligandos para determinados iones metálicos. La selectividad (como la que se ha visto anteriormente para los complejos $[M(18\text{-corona-}6)]^+$, Ecuación 10.20) se basa en medidas de constantes de estabilidad. También se ha señalado sin embargo, que las

† El concepto de «tamaño de cavidad» no es tan sencillo como pudiera parecer; para una discusión adicional, *véase* la bibliografía dada para «ligandos macrocíclicos» al final del capítulo.

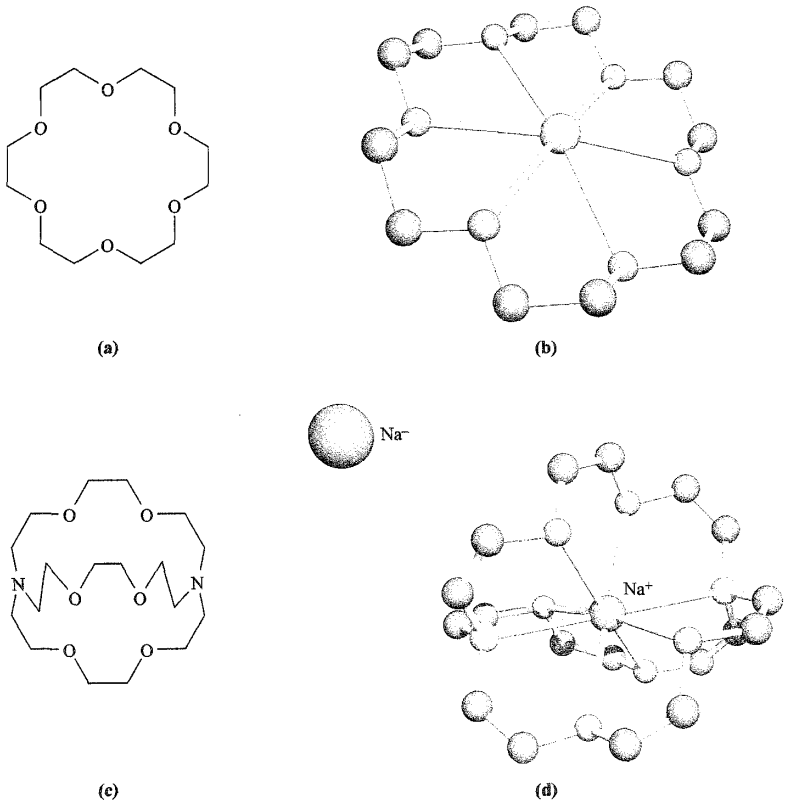


Fig. 10.8 Estructura de (a) el poliéter macrocíclico 18-corona-6, (b) el catión $[K(18\text{-corona-}6)]^+$ para la sal $[Ph_3Sn]^-$ (difracción de rayos X) [T. Birchall *et al.* (1988) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 877], (c) el ligando criptando crypt-[222] y (d) $[Na(\text{crypt-}[222])]^+Na^-$ (difracción de rayos X) [F. J. Tehan *et al.* (1974) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 96, p. 7203]. Código de colores: K, naranja; Na, morado; C, gris; N, azul; O, rojo.

constantes de estabilidad para complejos $[KL]^+$ son con frecuencia mayores que para los correspondientes complejos $[ML]^+$ donde M=Li, Na, Rb o Cs, incluso en el caso en que la correspondencia del hueco no es claramente el factor fundamental. Una explicación alternativa se centra en el hecho de que, cuando un éter corona se une a M^+, los anillos quelato que se forman son todos de 5 miembros y el tamaño del ion K^+ es el ideal para la formación del anillo quelato de 5 miembros (*véase*).† Los complejos formados por tales ligandos macrocíclicos son apreciablemente más estables que los formados por ligandos de cadena abierta estrechamente relacionados (*véase*).

Los iones metálicos alcalinos que forman complejos con éteres corona son grandes e hidrófobos y sus sales suelen ser solubles en disolventes *orgánicos*. Por ejemplo, mientras que $KMnO_4$ es soluble en agua pero insoluble en benceno, $[K(18\text{-corona-}6)][M_nO_4]$ es soluble en benceno; mezclar benceno con $KMnO_4$ acuoso conduce a que el color morado se transfiera desde la fase acuosa a la de benceno. Este fenómeno es muy útil en química orgánica preparativa, en la que los *aniones* están poco solvatados y son por tanto muy reactivos.

Un *criptando* es un ligando policíclico que contiene una cavidad; cuando el ligando se coordina con un ion metálico, el ion complejo se denomina *criptato*.

La Figura 10.8c muestra la estructura del ligando *criptando* 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabiciclo[8.8.8]hexacosano, denominado comúnmente criptando-222 o crypt-222, donde la notación 222 da el número de átomos dadores *O* en cada una de las tres cadenas. El criptando-222 es un ejemplo de ligando *bicíclico* que puede *encapsular* un ion metálico alcalino. Los criptandos protegen el catión metálico del complejo incluso de forma más efectiva que los éteres corona. Muestran un comportamiento de coordinación selectivo; los criptandos 211, 221 y 222 con radios de cavidad de 80, 110 y 140 pm, respectivamente, forman los complejos de metales alcalinos más estables con Li^+, Na^+ y K^+ respectivamente (*véase* para r_{ion}).

$$2Na \rightleftharpoons Na^+ + Na^- \qquad (10.21)$$

† Para una discusión más detallada, *véase*: R. D. Hancock (1992) *Journal of Chemical Education*, vol. 69, p. 615 – «Tamaño del anillo quelato y selección del ion metálico».

APLICACIONES

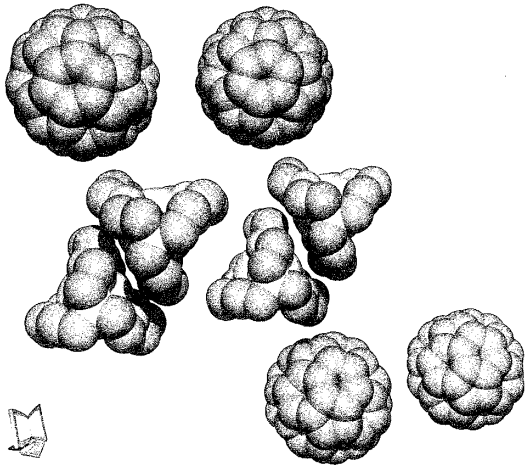
Cuadro 10.5 Cationes grandes para aniones grandes. 1

Los iones de metales alcalinos encapsulados en éteres corona o ligandos criptando se utilizan a menudo como fuente de «cationes grandes» para ayudar en la cristalización de sales que contienen aniones grandes. Un ejemplo es el compuesto $[K(crypt\text{-}222)]_2[C_{60}]\cdot 4C_6H_5Me$ que contiene el fulleruro $[C_{60}]^{2-}$. El diagrama de espacio lleno muestra parte del diagrama de empaquetamiento de $[Kcrypt\text{-}222)]_2[C_{60}]\cdot 4C_6H_5Me$; las moléculas de disolvente se han eliminado para mayor claridad. Los cationes $[K(crypt\text{-}222)]^+$ tienen dimensiones totales similares a las de los dianiones fulleruro, permitiendo que los iones se empaqueten de manera efectiva en la red cristalina.

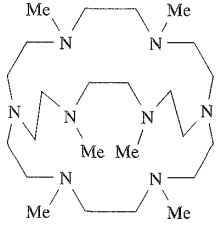
Código de colores: C, gris; K, naranja; N, azul; O, rojo.

[Datos de: T. F. Fassler *et al.* (1997) *Angew. Chem., Inst. Ed. Engl.*, vol. 36, p. 486.]

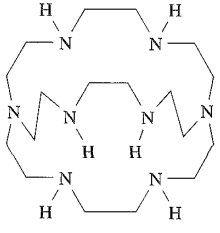
Véase también: **Cuadro 23.2** – *Cationes grandes para aniones grandes*: 2.



La capacidad del crypt-222 para desplazar el Equilibrio 10.21 hacia la derecha es sorprendente. Se observa cuando se añade crypt-222 a Na disuelto en etilamina y el producto aislado es $[Na(crypt\text{-}222)]^+Na^-$ (Figura 10.8d), amarillo-dorado y diamagnético. La estructura en estado sólido indica que el radio efectivo del ion *sodiuro* es ≈230 pm, es decir, Na^- es de tamaño similar a I^-. La sustitución de los átomos de O en el crypt-222 por grupos NMe genera el ligando **10.2**, que idealmente es adecuado para encapsular K^+. Su uso en lugar del crypt-222 ha sido de ayuda en el estudio de los complejos alcaluro al aumentar su estabilidad térmica. Mientras $[Na(crypt\text{-}222)]^+$ tiene que ser manejado habitualmente por debajo de ≈275 K, $[K(\mathbf{10.2})]^+$ y $[K(\mathbf{10.2})]^+K^-$ son estables a 298 K.



(10.2)



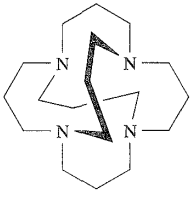
(10.3)

La sustitución del O en el crypt-222 por grupos NMe y no NH (es decir, para dar el ligando **10.3**) es necesaria porque los grupos NH reaccionarían con M^- desprendiendo H_2. Esto se ilustra en la Reacción 10.22 que se lleva a cabo en NH_3 líquido/$MeNH_2$; el ion Ba^{2+} del producto está encapsulado dentro del ligando desprotonado.

$$Ba + Na + \mathbf{10.3} \rightarrow [Ba^{2+}(\mathbf{10.3} - H)^-]Na^- \quad (10.22)$$

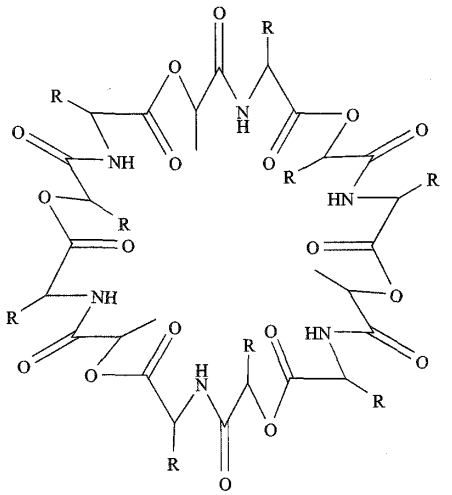
$(\mathbf{10.3} - H)^-$ = ligando desprotonado **10.3**

A pesar de esta complicación, la reacción es de interés por su producto. En estado sólido, los iones Na^- se emparejan para dar $[Na_2]^{2-}$, en el cual la distancia Na–Na es 417 pm. El dímero parece estar estabilizado por interacciones de enlace de hidrógeno N–H···Na^- que implican el catión $[Ba(\mathbf{10.3} - H)]^+$ (*véase* [illegible] al final del capítulo). El primer sodiuro de hidrógeno «H^+Na^-» se preparó utilizando el ligando **10.4** para encapsular H^+, protegiéndolo por tanto y haciéndolo estable cinéticamente con respecto a bases fuertes y metales alcalinos.



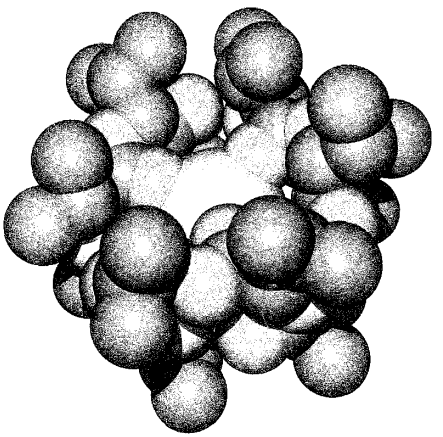
(10.4)

También se han preparado *alcaluros* que contienen Rb^- y Cs^-. En estas reacciones, la relación molar criptando:metal es 1:2. Si la reacción se lleva a cabo utilizando una proporción mayor de ligando, pueden aislarse *electruros* negros paramagnéticos, por ejemplo $[Cs(crypt\text{-}222)_2]^+e^-$ en los cuales el electrón está atrapado en una cavidad de radio ≈240 pm. Los electruros pueden también prepararse utilizando éteres corona; ejemplos de complejos confirmados por cristalografía son $[Cs(15\text{-corona-}5)_2]^+e^-$, $[Cs(18\text{-corona-}6)_2]^+e^-$ y $[Cs(18\text{-corona-}6)(15\text{-corona-}5)]^+e^-$.18-corona-6. La disposición de las cavidades que contienen los electrones en estado sólido tiene un efecto profundo en la conductividad eléctrica de estos materiales; la conductividad de $[Cs(18\text{-corona-}6)(15\text{-corona-}5)]^+e^-$.18-corona-6 (en el cual las cavidades de electrones forman anillos) es ≈10^6 veces



R = $CHMe_2$

(a)



(b)

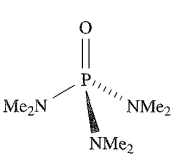
Fig. 10.9 (a) Estructura de la valinomicina y (b) diagrama de espacio lleno que muestra la estructura de $[K(valinomicina)]^+$ determinada por difracción de rayos X de la sal $[K(valinomycin)]_2[I_3][I_5]$; los átomos de H se omiten por claridad [K. Neupert-Laves *et al.* (1975) *Helv. Chim. Acta*, vol. 58, p. 432]. Código de colores: O, rojo; N, azul; C, gris; ion K^+, naranja.

mayor que la de $[Cs(15\text{-corona-}5)_2]^+e^-$ o $[Cs(18\text{-corona-}6)_2]^+e^-$ (en los cuales las cavidades de electrones libres están organizadas en cadenas).

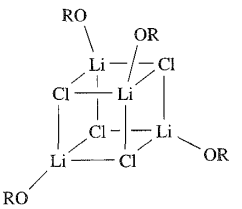
Los criptandos se han utilizado también para aislar LiO_3 y NaO_3 cristalinos como [Li(crypt-211)][O_3] y [Na(crypt-222)][O_3], respectivamente; más aplicaciones de estos ligandos de encapsulación están en el aislamiento de sales de metales alcalinos de los *iones de Zintl* (*véanse* [illegible] y [illegible]). Los criptatos de sodio y potasio son modelos interesantes para materiales de sistemas biológicos (tales como el polipéptido valinomicina, Figura 10.9a) involucrados en la transferencia de Na^+ y K^+ a través de las membranas celulares. La Figura 10.9b muestra la estructura de $[K(valinomicina)]^+$ y pone de manifiesto el modo en que el ligando puede adoptar una conformación hasta envolverse alrededor del ion K^+.

10.9 Química de coordinación en medio no acuoso

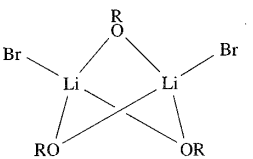
Se conoce actualmente un número cada vez mayor de complejos (por lo general sensibles al aire y a la humedad) que implican iones de metales alcalinos con ligandos dadores *O*- o *N*- y formados en medios no acuosos, aunque la química relativa a los últimos metales del grupo 1 no está tan desarrollada como la del Li. Un método general de síntesis consiste en preparar una sal del metal alcalino en presencia de un ligando de coordinación. Por ejemplo, en $[\{LiCl(HMPA)\}_4]$, el uso del ligando voluminoso HMPA (hexametilfosforamida), **10.5**, da como resultado el aislamiento de un complejo discreto más que una red de LiCl extensa; el complejo contiene el núcleo cúbico Li_4Cl_4 mostrado en **10.6**. Un aumento en el tamaño del halógeno suele reducir el núcleo del producto, por ejemplo $[Li_2Br_2(HMPA)_3]$, **10.7**. El enlace en estos complejos es interesante; **10.6** puede considerarse en términos de un agregado central de iones Li^+ y Cl^- y, en general, el enlace debería considerarse predominantemente iónico.



(10.5)



(10.6)



(10.7)

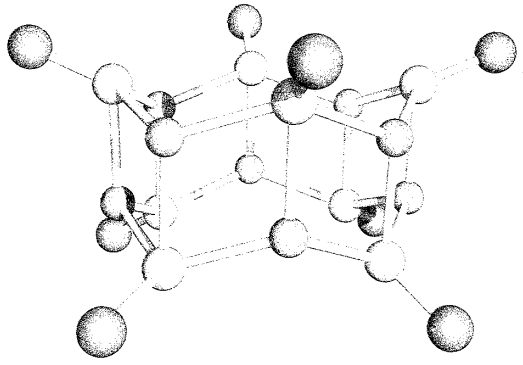


Fig. 10.10 Estructura de $[\{LiNH^tBu\}_8]$ determinada por difracción de rayos X; los átomos de hidrógeno y los grupos metilo se han omitido por claridad [N. D. R. Barnett *et al.* (1996) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 2321]. Código de colores: Li, rojo; N, azul; C, gris.

Complejos de amidolitio del tipo RR'NLi (por ejemplo, R y R' = alquilo, arilo, sililo) exhiben una diversidad estructural fascinante; como vimos anteriormente, los ligandos *voluminosos* amido son esenciales para la estabilización del complejo. Los anillos planos Li_2N_2 son unidades estructurales comunes y aparecen en diversas estructuras de escalera que pueden ser poliméricas o moleculas discretas como en $[\{^tBuHNLi\}_8]$ (Figura 10.10).

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- amalgama
- ion peróxido
- ion superóxido
- ion ozónido
- intercambio iónico (resina de intercambio iónico)
- éter corona
- criptando
- alcaluro
- electruro

Problemas

10.1 (a) Escribir, en orden, los nombres y símbolos de los metales del grupo 1; comprobar las respuestas en la primera página de este capítulo. (b) Dar una notación *general* que muestre la configuración electrónica en el estado fundamental para cada metal.

10.2 Explicar por qué, para un metal alcalino determinado, la segunda energía de ionización es mucho mayor que la primera.

10.3 Describir la estructura en estado sólido de (a) los metales alcalinos y (b) los cloruros de los metales alcalinos y comentar las tendencias al bajar en el grupo.

10.4 Discutir las tendencias en (a) puntos de fusión y (b) radios iónicos, r_+, para los metales al bajar en el grupo 1.

10.5 (a) Describir el enlace en las especies diatómicas M_2 (M=Li, Na, K, Rb, Cs) según la teoría de enlace de va-

Bibliografía adicional

N. N. Greenwood and A. Earnshaw (1997) *Chemistry of the Elements*, 2nd edn, Butterworth-Heinemann, Oxford – El Capítulo 4 da una buena interpretación de la química inorgánica de los metales del grupo 1.

W. Hesse, M. Jansen and W. Schnick (1989) *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 19, p. 47 – Una revisión de los óxidos, peróxidos, superóxidos y ozónidos de los metales alcalinos.

F. S. Mair and R. Snaith (1994) «Alkali metals: Inorganic chemistry» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 1, p. 35 – Un informe reciente con gran número de referencias de bibliografía fundamental.

A. F. Wells (1984) *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn, Clarendon Press, Oxford – Una descripción detallada y bien ilustrada de las estructuras de compuestos de los metales alcalinos.

Ligandos macrocíclicos

Las cinco referencias siguientes dan excelentes explicaciones del efecto macrocíclico:

J. Burgess (1999) *Ions in Solution: Basic Principles of Chemical Interactions*, 2nd edn, Horwood Publishing, Chichester, Capítulo 6.

E. C. Constable (1996) *Metals and Ligand Reactivity*, revised edn, VCH, Weinheim, Capítulo 6.

E. C. Constable (1999) *Coordination Chesmistry of Macrocyclic Compounds*, Oxford University Press, Oxford, Capítulo 5.

L. F. Lindoy (1989) *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, Capítulo 6.

A. E. Martell, R. D. Hancock and R. J. Motekaitis (1994) *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 133, p. 39.

La referencia siguiente da una explicación de la química de coordinación de los complejos de metales alcalinos con éteres corona:

J. W. Steed (2001) *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 215, p. 171.

Alcaluros y electruros.

M. J. Wagner and J. L. Dye (1996) in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, eds J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Macnicol and F. Vögtle, Elsevier, Oxford, vol. 1, p. 477 – «Alkalides and electrides».

Q. Xie, R. H. Huang, A. S. Ichimura, R. C. Phillips, W. P. Pratt Jr and J. L. Dye (2000) *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, p. 6971 – Información sobre el electruro $[Rb(crypt\text{-}222)]^+e^-$, estructura, polimorfismo y conductividad eléctrica con referencias a trabajos previos en el área.

lencia y de orbitales moleculares. (b) Explicar la tendencia en las energías de disociación de enlace metal-metal dadas en la Tabla 10.1.

10.6 (a) Escribir una ecuación para la desintegración de ^{40}K por pérdida de un positrón. (b) Determinar el volumen de gas producido cuando 1 g de ^{40}K se desintegra de acuerdo con esta ecuación. (c) La desintegración de ^{40}K es la base de un método de datación de muestras de roca. Sugerir cómo funciona este método.

10.7 Comentar las siguientes observaciones:
(a) Li es el metal alcalino que forma el nitruro más estable en relación a la descomposición en sus elementos.
(b) La movilidad de los iones de los metales alcalinos en disolución acuosa sigue la secuencia $Li^+ < Na^+ < K < Rb^+ < Cs^+$.
(c) E° para $M^+(aq) + e^- \rightleftharpoons M(s)$ es casi constante (*véase*) para los metales alcalinos.

10.8 Sugerir qué ocurrirá al calentar una mezcla de LiI y NaF.

10.9 Muy a menudo, las muestras para espectroscopía IR se preparan como pastillas en estado sólido triturando el compuesto para el análisis con un haluro de metal alcalino. Sugerir por qué el espectro IR de $K_2[PtCl_4]$ en pastillas de KBr y KI podría ser diferente.

10.10 Sugerir por qué KF es mejor reactivo que NaF para la sustitución de cloro en compuestos orgánicos por flúor en la reacción de autoclave:

10.11 Sugerir por qué la solubilidad del sulfato de sodio en agua aumenta a 305 K y después disminuye.

10.12 Considerando la Figura 10.3a y el empaquetamiento de las unidades mostradas en una red infinita, demostrar que (a) la relación $Li^+:N^{3-}$ en la capa 2 es 2:1 y (b) la estequiometría del compuesto es Li_3N.

10.13 Construir diagramas OM aproximados para $[O_2]^-$ y $[O_2]^{2-}$ y confirmar que $[O_2]^-$ es paramagnético mientras que $[O_2]^{2-}$ es diamagnético.

10.14 ¿Qué tipo general de reacción es el Equilibrio 10.21? Confirmar la respuesta considerando los cambios involucrados en el estado de oxidación. Dar otros dos ejemplos de este tipo general de reacción.

10.15 Escribir la fórmula de los siguientes iones: (a) superóxido; (b) peróxido; (c) ozónido; (d) azida; (e) nitruro; (f) sodiuro.

10.16 Escribir una breve descripción de los usos de los metales alcalinos y sus compuestos, haciendo referencia a procesos industriales importantes.

10.17 Los cianuros de los metales alcalinos, MCN, se describen como *pseudohaluros*. (a) Dibujar la estructura del ion cianuro y dar una descripción de su enlace. (b) Interpretar la estructura de NaCN si posee una red de NaCl.

10.18 Explicar qué ocurre cuando se disuelve el Na en NH_3 líquido.

10.19 Escribir ecuaciones ajustadas para las reacciones siguientes:
(a) hidruro de sodio con agua;
(b) hidróxido de potasio con ácido acético;
(c) descomposición térmica de azida de sodio;
(d) peróxido de potasio con agua;
(e) fluoruro de sodio con trifluoruro de boro;
(f) electrólisis de KBr fundido;
(g) electrólisis de NaCl acuoso.

Problemas generales

10.20 Sugerir productos y escribir ecuaciones ajustadas para cada una de las siguientes reacciones; *no* están necesariamente ajustadas en el lado izquierdo.
(a) $KOH + H_2SO_4 \rightarrow$
(b) $NaOH + SO_2 \rightarrow$
(c) $KOH + C_2H_5OH \rightarrow$
(d) $Na + (CH_3)_2CHOH \rightarrow$
(e) $NaOH + CO_2 \rightarrow$
(f) $NaOH + CO \xrightarrow{450\ K}$
(g) $H_2C_2O_4 + CsOH \rightarrow$
(h) $NaH + BCl_3 \rightarrow$

10.21 (a) Na_3N era un compuesto difícil de alcanzar hasta 2002. Calcular el valor de $\Delta H_f^\circ(Na_3N, s)$ utilizando datos de los y y los siguientes valores estimados de $\Delta H(298\ K)$:

$$N(g) + 3e^- \rightarrow N^{3-}(g) \qquad \Delta H_{AE} = +2120\ kJ\ mol^{-1}$$

$$3Na^+(g) + N^{3-}(g) \rightarrow Na_3N(s)$$

$$\Delta H_{red}^\circ = -4422\ kJ\ mol^{-1}$$

Comentar si el valor obtenido es suficiente para indicar si Na_3N es termodinámicamente estable.
(b) La forma cristalina de elevada temperatura de $RbNH_2$ adopta una estructura con una disposición ccp de iones $[NH_2]^-$ y los iones Rb^+ ocupando posiciones octaédricas. ¿A qué tipo de estructura corresponde? Dibujar una celda unidad de $RbNH_2$ y confirmar la estequiometría del compuesto considerando el número de iones por celda unidad.

10.22 (a) Sugerir productos para la reacción de Li_3N con agua. Escribir una ecuación ajustada para la reacción.

(b) Se aisló un compuesto **A** de la reacción entre un metal del grupo 1 M y O_2. **A** reacciona con agua para dar solo MOH, mientras que M reacciona de manera controlada con agua para dar MOH y oro producto, **B**. Sugerir la identidad de M, **A** y **B**. Escribir ecuaciones para las reacciones descritas. Comparar la reacción de M con O_2 con las de otros metales del grupo 1 con O_2.

10.23 (a) El producto cristalino de la Reacción 10.22 contiene unidades $[Na_2]^{2-}$. Construir un diagrama OM para $[Na_2]^{2-}$ y determinar el orden de enlace para esta especie. Comentar el resultado a la vista de la discusión del texto para esta especie, explicando las diferencias entre el modelo OM y los datos experimentales.

(b) La entalpía de hidratación para Na^+, K^+ y Rb^+ es -404, -321 y -296 kJ mol^{-1}, respectivamente. Sugerir una explicación para esta tendencia.

10.24 (a) Las constantes de estabilidad para la formación de complejos $[M(18\text{-corona-}6)]^+$ en acetona se dan a continuación. Hacer un análisis crítico de estos datos.

M^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
$\log K$	1.5	4.6	6.0	5.2	4.6

(b) De las sales $NaNO_3$, $RbNO_3$, Cs_2CO_3, Na_2SO_4, Li_2CO_3, LiCl y LiF, ¿cuáles son solubles en agua? Utilizando LiCl y LiF como ejemplos, discutir los factores que contribuyen a la solubilidad de la sal.

10.25 La primera lista contiene la fórmula de un metal o de un compuesto metálico del grupo 1. Hacerlos corresponder con las descripciones dadas en la segunda columna.

Lista 1	**Lista 2**
Li_3N	Reacciona explosivamente con el agua, desprendiendo H_2
NaOH	Moderadamente soluble en agua
Cs	Compuesto básico con estructura de antifluorita
Cs_7O	Posee la primera energía de ionización más elevada de los metales del grupo 1
Li_2CO_3	Formado por combinación directa de los elementos y posee una estructura en capas
$NaBH_4$	Neutraliza HNO_3 acuoso sin desprendimiento de gas
Rb_2O	Utilizado como reductor
Li	Un subóxido

Capítulo 11

Los metales del grupo 2

TEMAS

- Abundancia, extracción y usos
- Propiedades físicas
- Los metales
- Haluros
- Óxidos e hidróxidos
- Sales de oxoácidos
- Iones complejos en disolución acuosa
- Complejos con ligandos amido o alcoxi
- Relaciones diagonales

1	2		13	14	15	16	17	18
H								He
Li	**Be**		B	C	N	O	F	Ne
Na	**Mg**		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	**Ca**		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	**Sr**	bloque *d*	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	**Ba**		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	**Ra**							

11.1 Introducción

Las relaciones entre los elementos del grupo 2 (berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario y radio) son muy semejantes a las de los metales alcalinos. Sin embargo, el Be se distingue de los otros metales del grupo 2 en *mayor* medida que el Li de sus homólogos. Por ejemplo, mientras que las sales de Li^+ y Na^+ (con un contraión común) cristalizan normalmente en el mismo tipo de red, esto no es así para los compuestos de Be(II) y Mg(II). Los compuestos de berilio suelen ser covalentes o contener el ion hidratado $[Be(H_2O)_4]^{2+}$. El elevado valor de la entalpía de atomización (Apéndice 10) y la energía de ionización (Apéndice 8) del átomo de berilio y la carga pequeña y, en consecuencia, la elevada densidad de carga de un ion Be^{2+} libre, no favorecen la formación de dicho ion. Además, la restricción de la capa de valencia del Be al octeto de electrones excluye la formación de más de cuatro enlaces localizados 2c-2e del átomo de Be. Merece la pena destacar que el Be es el único metal del grupo 2 que no forma un complejo estable con $[EDTA]^{4-}$ (*véase*).

A los elementos Ca, Sr, Ba y Ra se les conoce colectivamente como *metales alcalinotérreos*. Hay poco que decir del radio; es radiactivo y se forma como $^{226}_{88}Ra$ (emisor α, $t_{\frac{1}{2}} = 1622$ años) en la serie de desintegración del $^{238}_{92}U$. El uso del radio-226 en el tratamiento del cáncer ha sido sustituido de forma general por otros isótopos radiactivos. Las propiedades del radio y sus compuestos pueden deducirse por extrapolación a partir de las de los correspondientes compuestos de Ca, Sr y Ba.

Se han descrito ya algunos aspectos de la química de los elementos del grupo 2 y son los siguientes:

- energía de ionización de los metales (Sección 1.10);
- enlace en la molécula diatómica Be_2 (Sección 1.13);
- esquemas de enlace para $BeCl_2$ (Secciones 1.19 y 4.2);
- estructura de los metales (Tabla 5.2);
- estructura de haluros y óxidos, *véanse* redes de CaF_2, CdI_2 y NaCl (Sección 5.11);
- energía de red para el tratamiento de la desproporcionación de CaF en Ca y CaF_2 (Sección 5.16);
- producto de solubilidad, por ejemplo para CaF_2 (Sección 6.9);
- hidratación de iones metálicos (Sección 6.9);
- hidruros salinos, MH_2 (Sección 9.7).

11.2 Abundancia, extracción y usos

Abundancia

El berilio se encuentra principalmente en forma del mineral *berilo*, $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ (silicatos, *véase*); se encuentra también en muchos minerales naturales y las formas preciosas

incluyen *esmeralda* y *aguamarina*. El magnesio y el calcio son el octavo y el quinto elemento más abundante, respectivamente, de la corteza terrestre y el Mg el tercero más abundante en el mar. Los elementos Mg, Ca, Sr y Ba están ampliamente distribuidos en minerales y como sales disueltas en el agua de mar; algunos minerales importantes son *dolomita* ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), *magnesita* ($MgCO_3$), *olivina* ($(Mg,Fe)_2SiO_4$), *carnalita* ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), $CaCO_3$ (en forma de *caliza*, *piedra caliza* y *mármol*), *yeso* ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), *celestita* ($SrSO_4$), *estroncianita* ($SrCO_3$) y *baritina* ($BaSO_4$). La abundancia natural de Be, Sr y Ba es mucho menor que la de Mg y Ca (Figura 11.1).

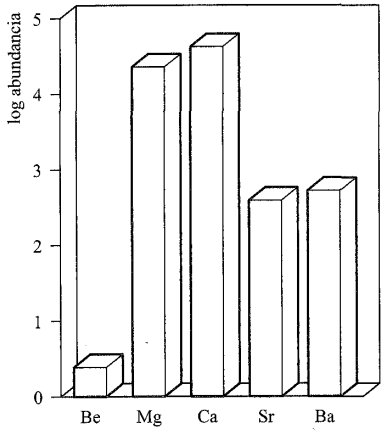


Fig. 11.1 Abundancia relativa en la corteza terrestre de los metales alcalinotérreos (con exclusión del Ra); los datos están representados en escala logarítmica. Las unidades de abundancia son ppm.

Extracción

Entre los metales del grupo 2, solo el Mg se fabrica a gran escala (*véase*). La dolomita se descompone térmicamente en una mezcla de MgO y CaO y el MgO se reduce con hierro-silicio en recipientes de Ni (Ecuación 11.1); el Mg se elimina por destilación *a vacío*.

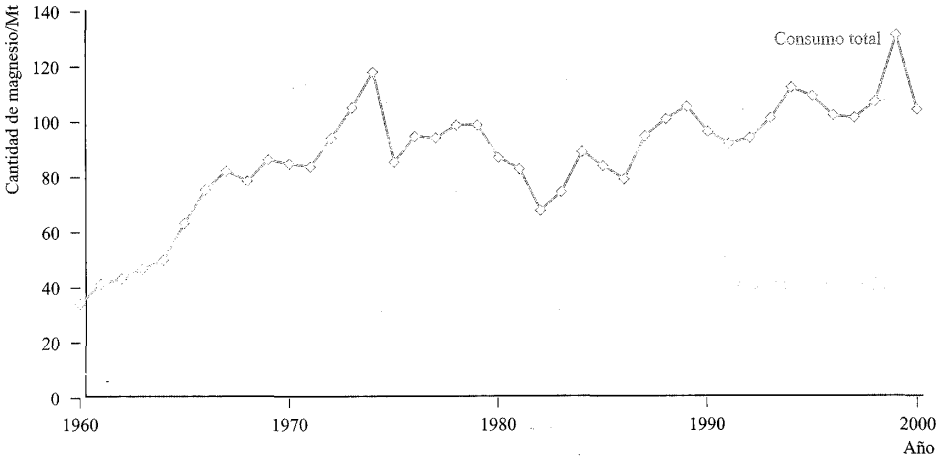
$$2MgO + 2CaO + FeSi \xrightarrow{1450\ K} 2Mg + Ca_2SiO_4 + Fe \quad (11.1)$$

La extracción de Mg por electrólisis de $MgCl_2$ fundido también es importante y se aplica en la extracción del metal a partir de agua del mar. La primera etapa es la precipitación (*véase*) de $Mg(OH)_2$ por adición de $Ca(OH)_2$ (*cal apagada*), producida a partir de $CaCO_3$ (disponible como diferentes depósitos calcáreos, *véase*). La neutralización con ácido clorhídrico (Ecuación 11.2) y la evaporación del agua da $MgCl_2 \cdot xH_2O$ que, después de calentarlo a 990 K, da el cloruro

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 11.1 Reciclado de materiales: magnesio

El reciclado de materiales se hizo cada vez más importante en las últimas décadas del siglo veinte y sigue teniendo una influencia significativa en la industria química. Una gran proporción del total de Mg consumido está en forma de aleaciones Al/Mg (*véase* **Figura 11.2**) y el reciclado de las latas de Al significa necesariamente la recuperación del Mg. El gráfico muestra la variación del consumo total de Mg primario en EEUU desde 1960 a 2000 así como la tendencia creciente en la recuperación del metal.



[Datos de US Geological Survey]

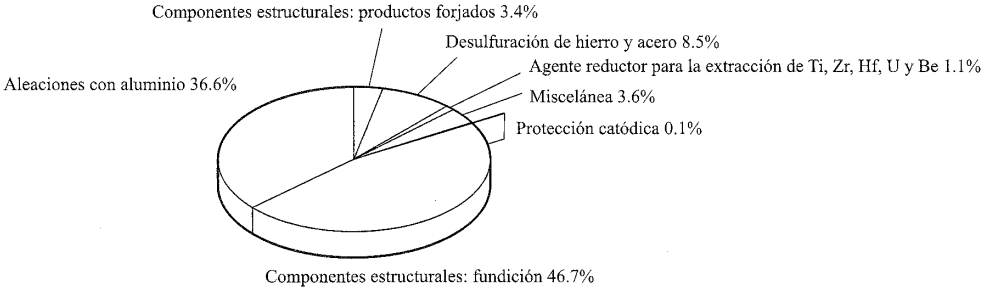


Fig. 11.2 Usos del Mg en EEUU en 2001 [datos de EEUU Geological Survey]; para una discusión de la *protección catódica*, *véase* .

anhidro. La electrólisis de $MgCl_2$ fundido y solidificación del Mg completan el proceso (Ecuación 11.3).

$$2HCl + Mg(OH)_2 \rightarrow MgCl_2 + 2H_2O \qquad (11.2)$$

$$\left.\begin{array}{ll} \textit{En el cátodo:} & Mg^{2+}(l) + 2e^- \rightarrow Mg(l) \\ \textit{En el ánodo} & 2Cl^-(l) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^- \end{array}\right\} \qquad (11.3)$$

El berilio se obtiene a partir del *berilo* calentándolo en primer lugar con Na_2SiF_6, extrayendo el BeF_2 formado, soluble en agua y precipitando $Be(OH)_2$. El berilio se produce entonces bien por reducción de BeF_2 (Ecuación 11.4) o por electrólisis de $BeCl_2$ fundido con NaCl.

$$BeF_2 + Mg \xrightarrow{1530\ K} Be + MgF_2 \qquad (11.4)$$

La producción de Ca es por electrólisis de $CaCl_2$ y CaF_2 fundidos; Sr y Ba se extraen por reducción de los correspondientes óxidos con Al o por electrólisis de MCl_2 (M=Sr, Ba).

Principales usos de los metales del grupo 2 y sus compuestos

¡Precaución! El berilio y los compuestos solubles de bario son extremadamente tóxicos.

El berilio es uno de los metales más ligeros que se conocen, no es magnético y tiene una elevada conductividad térmica y un punto de fusión muy alto (1560 K); estas propiedades, junto con su falta de reacción frente a la oxidación en el aire, hacen que sea de importancia industrial. Se utiliza en la fabricación de fuselaje en aviones de alta velocidad y misiles y en satélites de comunicación. Por su baja densidad electrónica, el Be absorbe poco la radiación electromagnética y, como resultado, se utiliza en las ventanas de cámaras de rayos X. Su elevado punto de fusión y baja sección eficaz para la captura de neutrones (*véase*) hacen que el Be sea útil en la industria de la energía nuclear.

La Figura 11.2 resume los principales usos del Mg. La presencia de Mg en aleaciones de Mg/Al imparte una mayor fuerza mecánica y resistencia a la corrosión y mejora las propiedades de fabricación; las aleaciones de Mg/Al se utilizan en fuselaje de aviones y automóviles y herramientas ligeras. Usos variados (Figura 11.2) incluyen bengalas, fuegos artificiales y flases fotográficos además de aplicaciones médicas como preparados para la indigestión (*leche de magnesia*, $Mg(OH)_2$) y un purgante (*sales Epsom*, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Tanto Mg^{2+} como Ca^{2+} son catalizadores para las transformaciones difosfato-trifosfato (*véase*) en sistemas biológicos; Mg^{2+} es un constituyente esencial de las clorofilas en las plantas verdes (*véase*).

Los usos de los compuestos de calcio son mucho mayores que los del metal, siendo la producción mundial de CaO, $Ca(OH)_2$, $CaO \cdot MgO$, $Ca(OH)_2 \cdot MgO$ y $Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2$ $\approx 118\,000$ Mt en 2000. El óxido de calcio (cal viva o cal) se prepara por calcinación de la piedra caliza (*véase*) y uno de los usos principales es como un componente de mortero en construcción. Las mezclas de arena seca y CaO pueden ser almacenadas y transportadas; al añadir agua y absorberse el CO_2, el mortero fragua como $CaCO_3$ sólido (Esquema 11.5). La cal en el mortero es un agente conglomerante.

$$\left.\begin{array}{l} CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s) \quad \Delta H_r^\circ = -65\ kJ\ mol^{-1} \\ Ca(OH)_2(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l) \end{array}\right\} \qquad (11.5)$$

Otros usos importantes de la cal están en la industria del acero (*véase*), fabricación de pulpa y papel y extracción de Mg. El carbonato de calcio tiene una demanda enorme por ejemplo en la fabricación de acero, vidrio, cemento y hormigón y en el proceso Solvay (*véase*). Una aplicación reciente de $CaCO_3$ y $Ca(OH)_2$ de importancia medioambiental es en los procesos de desulfuración (*véase*). Se utilizan grandes cantidades de $Ca(OH)_2$ para fabricar decolorante en polvo, $Ca(OCl)_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (*véanse* y) y en el tratamiento de aguas (*véase*).

El fluoruro de calcio se encuentra en la naturaleza como mineral espato flúor, y es comercialmente importante como materia prima para la fabricación de HF (Ecuación 11.6) y F_2 (*véase*). Cantidades más pequeñas de CaF_2 se utilizan como fundente en la industria del acero, para el recubrimiento de electrodos de soldadura y en la fabricación del vidrio; las ventanas de prismas y celdas de CaF_2 se utilizan en espectrofotómetros.

$$CaF_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2HF + Ca(HSO_4)_2 \qquad (11.6)$$

Las dos fuentes minerales de estroncio son el sulfato (celestita) y el carbonato (estroncianita). En 2001, el 75% del estroncio utilizado en EEUU fue a la fabricación de la placa de vidrio en tubos de rayos catódicos de televisores en color para detener las emi-

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 11.2 Procesos de desulfuración para limitar las emisiones de SO_2

La preocupación actual sobre los efectos de la contaminación ambiental ha jugado un papel decisivo en el desarrollo de los *procesos de desulfuración*; esto incluye la desulfuración de combustibles fósiles y gases efluentes de diversas fuentes. El objetivo de un proceso de desulfuración en un gas efluente, por ejemplo, es optimizar la eliminación de SO_2 de las emisiones a la atmósfera. Un método importante de desulfuración en operaciones comerciales en todo el mundo se basa en las reacciones de neutralización entre $Ca(OH)_2$ o $CaCO_3$ y ácido sulfúrico. Los gases efluentes que contienen SO_2 se hacen pasar a través de absorbentes que contienen cal apagada o piedra caliza. Las reacciones que tienen lugar son:

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + [HSO_3]^-$$

$$H^+[HSO_3]^- + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow 2H^+ + [SO_4]^{2-}$$

$$2H^+ + [SO_4]^{2-} + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

o

$$2H^+ + [SO_4]^{2-} + H_2O + CaCO_3 \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$$

Una ventaja del sistema es que $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, *yeso*, no es tóxico y no es un producto de deshecho; tiene varias aplicaciones comerciales, por ejemplo la producción de yeso de París (*véase* **Sección 11.7**) y cemento.

En un proceso de desulfuración alternativo, el NH_3 sustituye al $Ca(OH)_2$ o $CaCO_3$ y el producto final de azufre es $[NH_4]_2[SO_4]$. En este caso también, el azufre se elimina en forma de un producto químico comercialmente deseable, ya que $[NH_4]_2[SO_4]$ tiene aplicación como fertilizante.

Para información relacionada: *véanse* **Cuadro 15.5** y **Cuadro 22.6**.

Bibliografía adicional

D. Stirling (2000) *The Sulfur Problem: Cleaning Up Industrial Feedstocks*, Royal Society of Chemistry, Cambridge.

siones de rayos X. Está presente como SrO y tiene la ventaja añadida de incrementar la calidad de imagen del televisor. Otros usos del estroncio incluyen imanes cerámicos de ferrita y pirotecnia (*véase* «Ensayos a la llama» en la).

La *baritina* es la forma mineral del $BaSO_4$. La producción mundial en 2001 fue de ≈6600 Mt, siendo Chile el que suministró más de la mitad del total. El principal uso de la baritina es como material suplementario en los fluidos de perforación de pozos de petróleo o de gas. En una escala de aplicación mucho más pequeña, la capacidad del $BaSO_4$ para detener el paso de los rayos X conduce a su uso como «papilla de bario» en radiología para visualizar el tubo digestivo. El uso del Ba como «captador» en tubos de vacío se origina por su elevada reactividad con gases que incluyen O_2 y N_2.

11.3 Propiedades físicas

Propiedades generales

En la Tabla 11.1 se dan propiedades físicas seleccionadas de los elementos del grupo 2. La intensa radiactividad del Ra hace im-

Tabla 11.1 Algunas propiedades físicas de los metales alcalinotérreos, M y sus iones, M^{2+}.

Propiedad	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Número atómico, Z	4	12	20	38	56	88
Configuración electrónica en el estado fundamental	$[He]2s^2$	$[Ne]3s^2$	$[Ar]4s^2$	$[Kr]5s^2$	$[Xe]6s^2$	$[Rn]7s^2$
Entalpía de atomización, ΔH_a° (298 K)/kJ mol^{-1}	324	146	178	164	178	130
Punto de fusión, pf/K	1560	923	1115	1040	1000	973
Punto de ebullición, pe/K	≈3040	1380	1757	1657	1913	1413
Entalpía de fusión estándar, ΔH_{fus}° (pf)/kJ mol^{-1}	7.9	8.5	8.5	7.4	7.1	—
Primera energía de ionización, EI_1/kJ mol^{-1}	899.5	737.7	589.8	549.5	502.8	509.3
Segunda energía de ionización, EI_2/kJ mol^{-1}	1757	1451	1145	1064	965.2	979.0
Tercera energía de ionización, EI_3/kJ mol^{-1}	14850	7733	4912	4138	3619	3300
Radio metálico, r_{metal}/pm‡	112	160	197	215	224	—
Radio iónico, r_{ion}/pm*	27	72	100	126	142	148
Entalpía de hidratación estándar de M^{2+}, ΔH_{hid}° (298 K)/kJ mol^{-1}	−2500	−1931	−1586	−1456	−1316	—
Entropía de hidratación estándar de M^{2+}, ΔS_{hid}° (298 K)/JK mol^{-1}	−300	−320	−230	−220	−200	—
Energía de Gibbs de hidratación estándar de M^{2+}, ΔG_{hid}° (298 K)/kJ mol^{-1}	−2410	−1836	−1517	−1390	−1256	—
Potencial de reducción estándar, $E_{M^{2+}/M}^\circ$/V	−1.85	−2.37	−2.87	−2.89	−2.90	−2.92

‡ Para átomos de coordinación 12.
* Coordinación 4 para Be^{2+} y coordinación 6 para otros iones M^{2+}.

posible obtener todos los datos para este elemento. Algunos puntos generales a señalar de la Tabla 11.1 son los siguientes.

- La tendencia general en los valores decrecientes de EI_1 y EI_2 al bajar en el grupo (*véase* Sección 1.10) se rompe con el aumento al pasar de Ba a Ra, atribuido al *efecto termodinámico del par inerte* 6*s* (*véase* Cuadro 12.3).
- Los elevados valores de EI_3 excluyen la formación de iones M^{3+}.
- Citar un valor de r_{ion} para el berilio supone que el ion Be^{2+} está presente en BeF_2 y BeO, una suposición cuestionable.
- No hay una explicación sencilla para la variación irregular en el grupo de propiedades como el punto de fusión y ΔH_a°.
- Los valores de E° para el par M^{2+}/M son bastante constantes (a excepción de Be) y pueden explicarse de manera similar a la de los metales del grupo 1 (*véanse* Secciones 7.7 y 10.3).

Ensayos a la llama

Como para los metales alcalinos, los espectros de emisión para los metales del grupo 2 son fácilmente observables y se pueden utilizar ensayos a la llama (*véase* Sección 10.3) para distinguir compuestos de Ca, Sr y Ba: Ca (rojo anaranjado, pero verde claro al mirarlo a través de vidrio azul), Sr (carmesí, pero violeta a través de vidrio azul), Ba (verde manzana).

Isótopos radiactivos

El isótopo ^{90}Sr es un emisor β ($t_{\frac{1}{2}}$ = 29.1 años) y un producto de fisión del uranio. En el caso de un desastre en una planta de energía nuclear o por el vertido de residuos nucleares, existe el peligro de que la hierba, y después la leche, puedan estar contaminadas con ^{90}Sr y que éste pueda ser incorporado con el fosfato de calcio a los huesos.† Para una discusión sobre ^{226}Ra, *véase* Sección 1.5.

11.4 Los metales

Aspecto

Berilio y magnesio son metales grisáceos, mientras que los demás metales del grupo 2 son blandos y de color plateado. Los metales son maleables, dúctiles y bastante quebradizos; al aire, la superficie brillante de estos metales se empaña rápidamente.

Reactividad

Berilio y magnesio se pasivan (Ecuación 11.7) y son inertes cinéticamente al O_2 y H_2O a temperatura ambiente. Sin embargo, la *amalgama* de Mg libera H_2 del agua, ya que no se forma un recubrimiento de óxido en su superficie; el Mg metal reacciona con vapor o agua caliente (Ecuación 11.8).

† Para más detalles, *véase*: D. C. Hoffman and G. R. Choppin (1986) *Journal of Chemical Education*, vol. 63, p. 1059 – «Química relacionada con el aislamiento de residuos nucleares de alto nivel».

$$2Be + O_2 \rightarrow \underset{\text{recubrimiento de óxido protector sobre el metal}}{2BeO} \qquad (11.7)$$

$$Mg + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{vapor}}{Mg(OH)_2} + H_2 \qquad (11.8)$$

Berilio y magnesio se disuelven fácilmente en ácidos no oxidantes; el magnesio es atacado por el ácido nítrico, mientras que el berilio reacciona con HNO_3 diluido pero se pasiva con el ácido nítrico concentrado. El magnesio no reacciona con álcali diluido, mientras que Be forma un hidróxido *anfótero* (*véase* Sección 10.5).

Los metales Ca, Sr y Ba exhiben un comportamiento químico similar pareciéndose en general, pero siendo ligeramente menos reactivos que el Na. Reaccionan con el agua y los ácidos desprendiendo H_2 y la similitud con el Na se extiende a la disolución en NH_3 líquido para dar disoluciones azules que contienen electrones solvatados. A partir de estas disoluciones es posible aislar hexaaminas, $[M(NH_3)_6]$ (M = Ca, Sr, Ba), pero se descomponen lentamente en amiduros (Ecuación 11.9).

$$[M(NH_3)_6] \rightarrow M(NH_2)_2 + 4NH_3 + H_2 \qquad M = Ca, Sr, Ba \qquad (11.9)$$

Al calentarlos, todos los metales del grupo 2 se combinan con O_2, N_2, azufre o halógenos (Ecuaciones 11.10-11.13).

$$2M + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2MO \qquad (11.10)$$

$$3M + N_2 \xrightarrow{\Delta} M_3N_2 \qquad (11.11)$$

$$8M + S_8 \xrightarrow{\Delta} 8MS \qquad (11.12)$$

$$M + X_2 \xrightarrow{\Delta} MX_2 \qquad X = F, Cl, Br, I \qquad (11.13)$$

Las diferencias entre los primeros y los últimos miembros del grupo 2 se ponen de manifiesto con la formación de hidruros y carburos. Al calentarlos con H_2, Ca, Sr y Ba forman hidruros salinos, MH_2, pero el Mg reacciona solo a presión elevada. Por el contrario, BeH_2 (que es polimérico, Figura 9.13) se prepara a partir alquil berilio (*véase* Sección 13.6). El berilio se combina con el carbono a elevadas temperaturas para dar Be_2C que posee una red de antifluorita (*véase* Sección 5.10). Los otros metales del grupo 2 forman carburos MC_2 que contienen el ion $[C{\equiv}C]^{2-}$ y adoptan redes de NaCl que se extienden a lo largo de un eje. Mientras que Be_2C reacciona con agua según la Ecuación 11.14, los carburos de los últimos metales se hidrolizan para dar C_2H_2 (Ecuación 11.15 y Cuadro 11.3). CaH_2 se utiliza como agente desecante (*véase* Sección 8.4) pero su reacción con el agua es muy exotérmica.

$$Be_2C + 4H_2O \rightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4 \qquad (11.14)$$

$$MC_2 + 2H_2O \rightarrow M(OH)_2 + C_2H_2 \qquad M = Mg, Ca, Sr, Ba \qquad (11.15)$$

El carburo Mg_2C_3 (que contiene el ion lineal $[C_3]^{4-}$, **11.1**, isoelectrónico de CO_2) se forma calentando MgC_2 o por reacción de polvo de Mg con vapor de pentano a 950 K. La reacción de Mg_2C_3 con agua produce $MeC{\equiv}CH$.

$$[C{=}C{=}C]^{4-} \qquad (11.1)$$

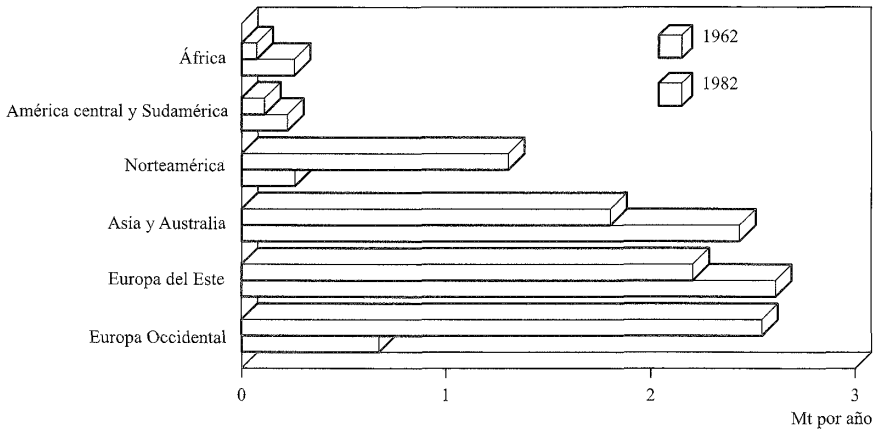
APLICACIONES

Cuadro 11.3 CaC_2: producción mundial

La tendencia global en la producción mundial de CaC_2 es a la baja. El análisis de mercado explica esto, en parte, en términos de un cambio del acetileno (que se fabrica a partir de CaC_2) al etileno como precursor en la industria química orgánica. Sin embargo, las tendencias en diferentes zonas del mundo (mostradas a continuación entre 1962 y 1982) reflejan diferentes estrategias. Por ejemplo, en Sudáfrica donde las reservas de carbón (más que petróleo) constituyen la materia prima disponible, la producción de CaC_2 ha aumentado. El aumento en Europa del este que se vio en la década de 1980 está decayendo ahora al igual que el de los países occidentales. En EEUU y Japón, la fabricación de acetileno es el principal uso final del CaC_2, mientras que en Europa occidental la producción del fertilizante nitrogenado cianamida de calcio por la reacción:

$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{1300\ K} CaNCN + C$$

consume la mayor cantidad de CaC_2.



[Datos de *Ullman's Encyclopedia of Industrial Inorganic Chemicals and Products* (1998) Wiley-VCH, Weinheim.]

11.5 Haluros

Haluros de berilio

Los haluros de berilio anhidros son covalentes. El fluoruro, BeF_2, se obtiene como un vidrio (punto de sublimación 1073 K) por descomposición térmica de $[NH_4]_2[BeF_4]$, preparado a su vez a partir de BeO y NH_3 en un exceso de HF acuoso. El BeF_2 fundido es prácticamente un no conductor de la electricidad y el hecho de que el BeF_2 sólido adopte un red de β-cristobalita (*véase*) es consistente con que sea un sólido covalente. El difluoruro de berilio es muy soluble en agua, estando la formación de $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ (*véase*) termodinámicamente favorecida (Tabla 11.1).

El BeF_2 anhidro (pf 688 K, pe 793 K) puede prepararse según la Reacción 11.16. Éste es un método estándar para preparar un cloruro metálico que no puede fabricarse por deshidratación de los hidratos obtenidos en medios acuosos. En el caso del Be, se forma $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ y el intento de deshidratación de $[Be(H_2O)_4]Cl_2$ da el hidróxido, no el cloruro (Ecuación 11.17).

$$2BeO + CCl_4 \xrightarrow{1070\ K} 2BeCl_2 + CO_2 \qquad (11.6)$$

$$[Be(H_2O)_4]Cl_2 \xrightarrow{\Delta} Be(OH)_2 + 2H_2O + 2HCl \qquad (11.17)$$

Una sustancia *delicuescente* absorbe agua del aire ambiental y con el tiempo forma un líquido.

En estado vapor por encima de 1020 K, $BeCl_2$ es monomérico y tiene una estructura lineal; a temperaturas más bajas, el vapor contiene también dímeros planos. Volveremos a la estructura de las moléculas BeX_2 en fase gas más adelante en esta sección. Forma cristales incoloros, delicuescentes, que contienen cadenas infinitas; el ambiente de coordinación de cada centro de Be es tetraédrico y las distancias Be-Cl son más largas que en el monómero (Figura 11.3). En la Sección 4.2, se describió el enlace en $BeCl_2$ monomérico en términos de una hibridación *sp*. En el polímero, cada átomo de Be puede considerarse con hibrida-

APLICACIONES

Cuadro 11.4 Elementos y compuestos inorgánicos como agentes desecantes

Resulta útil distinguir entre las diferentes clases de *agentes desecantes* como reactivos que reaccionan con el agua de forma *reversible* o *irreversible*; los primeros pueden ser regenerados, normalmente por calentamiento, mientras que los últimos (a veces clasificados como agentes *deshidratantes*) no. Siempre hay que tener precaución al elegir un agente desecante por las razones siguientes:

- la sustancia de la cual se va a eliminar el agua puede reaccionar con el agente desecante;
- los agentes desecantes reaccionan a menudo vigorosamente con el agua y no deben utilizarse para secar disolventes muy húmedos, para los cuales es apropiada una fase de presecado;
- el perclorato de magnesio, $Mg(ClO_4)_2$, aunque es un agente desecante muy eficaz, es mejor evitarlo por el riesgo de explosiones.

Muchos agentes desecantes o deshidratantes son compuestos de metales de los grupos 1 ó 2; H_2SO_4 concentrado, tamices moleculares y gel de sílice (*véase* **Sección 13.2**) también se utilizan normalmente para absorber agua, mientras que el óxido de fósforo(V) (*véase* **Sección 14.10**) es un agente deshidratante muy eficaz.

Agentes para el secado o presecado de disolventes

Normalmente, las sales anhidras que absorben agua como solvato son adecuadas para eliminar agua de los disolventes. $MgSO_4$, $CaCl_2$, $CaSO_4$, Na_2SO_4 y K_2CO_3 anhidras son higroscópicas y, entre ellas, $CaSO_4$ y $MgSO_4$ son agentes desecantes particularmente eficientes e inertes.

Agentes desecantes que reaccionan de manera irreversible con H_2O

Los agentes desecantes de esta categoría incluyen Ca y Mg (para alcoholes), CaH_2 (para una variedad de disolventes, pero no alcoholes o aldehídos de bajo peso molecular), $LiAlH_4$ (para hidrocarburos y éteres) y sodio. Este último, normalmente en forma de hilo, es extraordinariamente eficaz para eliminar agua de hidrocarburos o éteres pero reacciona, por ejemplo, con alcoholes y no es adecuado para secar disolventes halogenados.

Agentes desecantes para uso en desecadores y tubos desecantes

Son agentes adecuados para secar muestras en desecador $CaCl_2$, $CaSO_4$, KOH y P_2O_5 anhidros. Los gases pueden secarse haciéndolos pasar por tubos desecantes que contienen un agente adecuado, pero debe tenerse en cuenta la posible reacción del gas con el agente desecante. Aunque P_2O_5 es la elección común para uso en desecadores, la reacción con agua tiene como resultado la formación de una capa marrón, viscosa en la superficie del polvo anhidro, lo que reduce su capacidad deshidratante (*véase* **Sección 14.10**).

ción sp^3 y resulta adecuado un esquema de enlace σ localizado en el cual cada Cl cede un par de electrones sin compartir a un orbital híbrido vacío de un átomo de Be adyacente (Figura 11.3c). La formación de esta cadena demuestra la acidez de Lewis de los dihaluros de berilio; $BeCl_2$ actúa como catalizador de Friedel-Crafts (es decir, como $AlCl_3$) y la formación de aductos está ilustrada por $[BeF_4]^{2-}$, $[BeCl_4]^{2-}$ y $BeCl_2 \cdot 2L$ (L = éter, aldehído, cetona).

Ejemplo resuelto 11.1 Acidez de Lewis del $BeCl_2$

Sugerir una estructura para un dímero de $BeCl_2$ y explicar cómo pone de manifiesto su formación que $BeCl_2$ actúa como un ácido de Lewis.

Cada átomo de Be puede acomodar hasta ocho electrones en su capa de valencia. En un monómero $BeCl_2$, solo hay cuatro

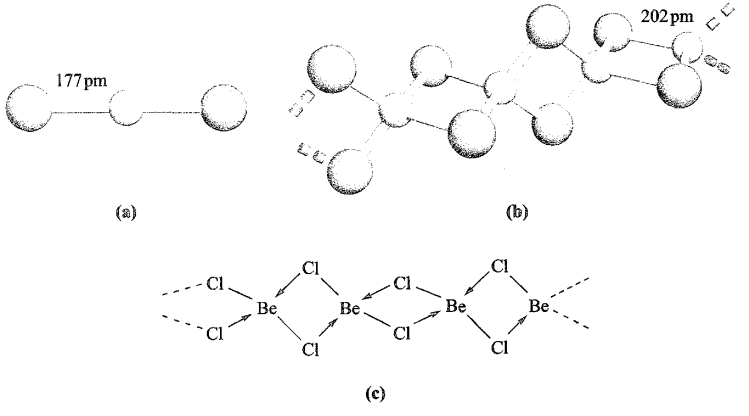
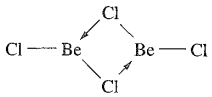


Fig. 11.3 (a) Estructura lineal de $BeCl_2$ en fase gas; (b) la estructura polimérica en estado sólido de $BeCl_2$ es similar a la de BeH_2 (Figura 9.13), aunque el enlace en estos dos compuestos *no* es el mismo; (c) en $BeCl_2$, hay suficientes electrones de valencia como para acogerse a enlaces Be – Cl 2c-2e. Código de colores: Be, amarillo; Cl, verde.

electrones de valencia asociados con cada átomo de Be. Cada átomo de Be puede por tanto aceptar uno o dos pares de electrones solitarios. Cada átomo de Cl en $BeCl_2$ monomérico tiene tres pares de electrones solitarios. El dímero de $BeCl_2$ se forma por la cesión de un par de electrones solitario del Cl al Be:



Cada centro de Be va a estar en un ambiente trigonal plano.

Ejercicios de autoevaluación

1. Razonar por qué al pasar de $BeCl_2$ monomérico a $(BeCl_2)_2$ dimérico y a $(BeCl_2)_n$ polimérico, el ambiente del Be cambia de lineal a trigonal plano y a tetraédrico.
[*Respuesta*: el número de electrones de la capa de valencia del Be cambia de cuatro a seis y a ocho]

2. La recristalización de $BeCl_2$ en disolución de dietil éter conduce a un aducto ácido- base de Lewis. Dibujar la estructura probable del aducto y razonar su formación en términos de las propiedades de aceptor de electrones del $BeCl_2$.
[*Respuesta*: tetraédrico; el O cede un par de electrones solitario al Be]

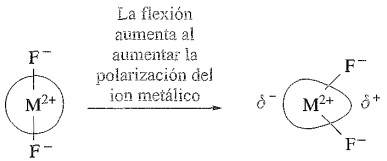
Haluros de Mg, Ca, Sr y Ba

Los fluoruros de Mg(II), Ca(II), Sr(II) y Ba(II) son iónicos, tienen puntos de fusión elevados y son moderadamente solubles en agua, aumentando ligeramente la solubilidad al aumentar el tamaño del catión (K_{ps} para MgF_2, CaF_2, SrF_2 y $BaF_2 = 7.42 \times 10^{-11}$, 1.46×10^{-10}, 4.33×10^{-9} y 1.84×10^{-7}, respectivamente). Mientras que MgF_2 adopta una red de rutilo (*véase*), CaF_2, SrF_2 y BaF_2 cristalizan en la estructura de la fluorita ( ). Al contrario del comportamiento de BeF_2, ninguno de los últimos fluoruros metálicos se comporta como ácido de Lewis.

Las estructuras de los fluoruros gaseosos de metales del grupo 2 y de los otros haluros se resumen en la Tabla 11.2 y son objeto de un continuo interés teórico. El término «cuasilineal» se refiere a una especie para la cual la diferencia de energía calculada entre la estructura lineal y la angular (con un cambio de ángulo de $>20°$) es menor de 4 kJ mol^{-1}. El más angular de los dihaluros es BaF_2. Tiene un ángulo de enlace entre 110-126° (los valores provienen de diferentes datos teóricos y experimentales) y la energía calculada para convertir BaF_2 angular en lineal es ≈ 21 kJ mol^{-1}. La preferencia por estructuras angulares para los metales más pesados combinados con F, Cl o Br (*véase*), se ha explicado tanto en términos de «polarización inversa (o interna)» como de la participación de orbitales atómicos *d* en Ca, Sr y Ba. La polarización inversa tiene lugar cuando el ion metálico es polarizable y está polarizado por F^- o Cl^- o, en menor medida, por Br^-. Esto se representa en el diagrama **11.2**. La polarización se denomina «inversa» para distinguirla de la polarización de un *anión* grande y polarizable por un *catión* (*véase*).

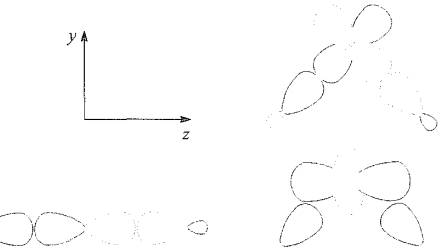
Tabla 11.2 Estructura de los dihaluros monoméricos de los metales del grupo 2, MX_2. El término «cuasilineal» se explica en el texto.

Metal	Haluro			
	F	**Cl**	**Br**	**I**
B	Lineal	Lineal	Lineal	Lineal
Mg	Lineal	Lineal	Lineal	Lineal
Ca	Cuasilineal	Cuasilineal	Cuasilineal	Cuasilineal
Sr	Angular	Cuasilineal	Cuasilineal	Cuasilineal
Ba	Angular	Angular	Angular	Cuasilineal



(11.2)

Una explicación alternativa se centra en la participación de orbitales *d* en el enlace de CaX_2, SrX_2 y BaX_2. La Tabla 11.2 muestra que Be y Mg forman dihaluros gaseosos lineales. Estos dos metales tienen solo orbitales atómicos *s* y *p* disponibles para el enlace y el mejor solapamiento de orbitales M–X se logra para una molécula lineal. Esto se muestra en el diagrama **11.3** para un orbital *np* de M con la combinación desfasada de orbitales X---X. Para Ca, Sr y Ba, se dispone de orbitales vacantes 3*d*, 4*d* y 5*d*, respectivamente pero solo pueden solaparse eficazmente con los orbitales de los átomos X si la molécula MX_2 es angular. Deben considerarse dos interacciones como se muestra en el diagrama **11.4** (los ejes se definen arbitrariamente de la manera mostrada). La combinación desfasada de orbitales X---X solo se solapa eficazmente con el orbital d_{yz} de M si la molécula MX_2 es angular; abrir la molécula hasta una forma lineal «desconecta» esta interacción de orbitales. Aunque la interacción entre el orbital d_{z^2} del metal y la combinación en fase de orbitales X---X tiene el máximo de eficacia cuando MX_2 es lineal, todavía es eficaz cuando la molécula es angular (diagrama **11.4**). Ambas, la polarización inversa y la participación de los orbitales atómicos *d* pueden contribuir al problema de las moléculas MX_2 angulares y la explicación a la tendencia de la forma recogida en la Tabla 11.2, sigue siendo un tema de debate.†



(11.3) (11.4)

† *Véase*: M. Kaupp (2001) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 40, p. 3534; M. Hargittai (2000) *Chemical Reviews*, vol. 100, p. 2233 and references therein.

Ejemplo resuelto 11.2 Moléculas MX_2 lineales vs angulares

¿Qué forma para la molécula SrF_2 en fase gas es consistente con la teoría RPECV?

Sr está en el grupo 2 y tiene dos electrones de valencia.
Cada átomo de F proporciona un electrón para el enlace.
La capa de valencia de Sr en SrF_2 contiene dos pares de electrones enlazantes y ningún par solitario, por lo tanto, por la teoría RPECV SrF_2 debería ser una molécula lineal.

Ejercicios de autoevaluación

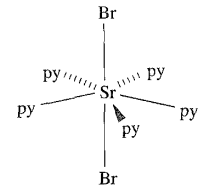
1. Comentar la predicción de la teoría RPECV para SrF_2 a la luz de los datos experimentales. [*Respuesta*: *véase* texto]
2. ¿Para cuales de las siguientes especies en fase gas está de acuerdo la teoría RPECV con las observaciones experimentales: $BeCl_2$, BaF_2, MgF_2? [*Respuesta*: *véase* texto]

Cloruro, bromuro y yoduro de magnesio cristalizan en disolución acuosa como hidratos que experimentan una hidrólisis parcial al calentarlos. Las sales anhidras se preparan por tanto según la Reacción 11.18.

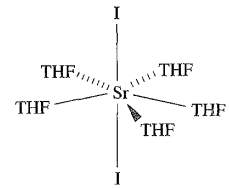
$$Mg + X_2 \rightarrow MgX_2 \qquad X = Cl, Br, I \qquad (11.18)$$

Un sólido *higroscópico* absorbe agua del aire ambiental pero no se convierte en líquido.

MCl_2, MBr_2 y MI_2 (M = Ca, Sr y Ba) anhidros pueden prepararse por deshidratación de las sales hidratadas. Estos haluros anhidros son *higroscópicos* y $CaCl_2$ (fabricado como subproducto en el proceso Solvay, *véase* [illegible]) se utiliza en el laboratorio como agente desecante (*véase* [illegible]) y para el deshielo de carreteras (*véase* [illegible]). En estado sólido, muchos de los haluros anhidros poseen complicadas estructuras en capas tales como la red de CdI_2 ([illegible]). La mayor parte de estos haluros son algo solubles en disolventes polares como éteres o piridina y se han aislado varios complejos cristalinos. Se ha confirmado una coordinación octaédrica por estudios de difracción de rayos X de complejos que incluyen *trans*-$[MgBr_2(py)_4]$, *trans*-$[MgBr_2(THF)_4]$, *cis*-$[MgBr_2(diglime)(THF)]$ (Figura 11.4a) y *trans*-$[CaI_2(THF)_4]$. En $[MgBr_2(THF)_2]$, la coordinación octaédrica en estado sólido se logra por la formación de una estructura en cadena (Figura 11.4b); py = piridina, THF = tetrahidrofurano (*véase* [illegible]). El mayor tamaño de los metales más pesados permiten números de coordinación más elevados, por ejemplo bipirámide pentagonal *trans*-$[SrBr_2(py)_5]$, **11.5** y *trans*-$[SrI_2(THF)_5]$, **11.6**. En química orgánica, $MgBr_2$ se utiliza como catalizador en reacciones de esterificación y $MgBr_2 \cdot 2Et_2O$ está disponible comercialmente y es un catalizador para la conversión de epóxidos alifáticos en las correspondientes cetonas.



(11.5)



(11.6)

11.6 Óxidos e hidróxidos

Óxidos y peróxidos

El óxido de berilio, BeO, se forma por ignición del Be o sus compuestos en O_2. Es un sólido blanco insoluble que adopta una red de wurtzita (*véase* [illegible]). Los óxidos de los otros metales del grupo 2 se preparan normalmente por descomposición térmica del correspondiente carbonato (Ecuación 11.19, para la cual la temperatura T se refiere a $P(CO_2) = 1$ bar).

$$MCO_3 \xrightarrow{T\ K} MO + CO_2 \qquad \begin{cases} M = Mg & T = 813\ K \\ \quad\ \ Ca & \quad 1173\ K \\ \quad\ \ Sr & \quad 1563\ K \\ \quad\ \ Ba & \quad 1633\ K \end{cases} \qquad (11.19)$$

APLICACIONES

Cuadro 11.5 $CaCl_2$: acción contra el frío y eficiente control del polvo

En 1998 la producción de $CaCl_2$ en EEUU fue de 0.7 Mt, cantidad significativamente más baja que la de CaO (22.5 Mt) pero de todos modos indicativa de su gran importancia comercial. Aproximadamente el 30% del $CaCl_2$ fabricado se utiliza para el deshielo de las carreteras y vías públicas y a veces se aplica en combinación con el NaCl. Esta aplicación del $CaCl_2$ surge porque la sal anhidra absorbe agua en una reacción exotérmica; el calor desprendido funde el hielo de los alrededores y es suficiente para mantener una acción de deshielo efectiva a temperaturas tan bajas como 222 K. El segundo uso principal de $CaCl_2$ es en el control del polvo. De nuevo su aplicación se basa en la capacidad del $CaCl_2$ anhidro para absorber agua, en este caso de la atmósfera. La adición de $CaCl_2$ anhidro a las superficies secas de las carreteras y arcenes proporciona un medio de atrapar agua ayudando a agregar las partículas de polvo.

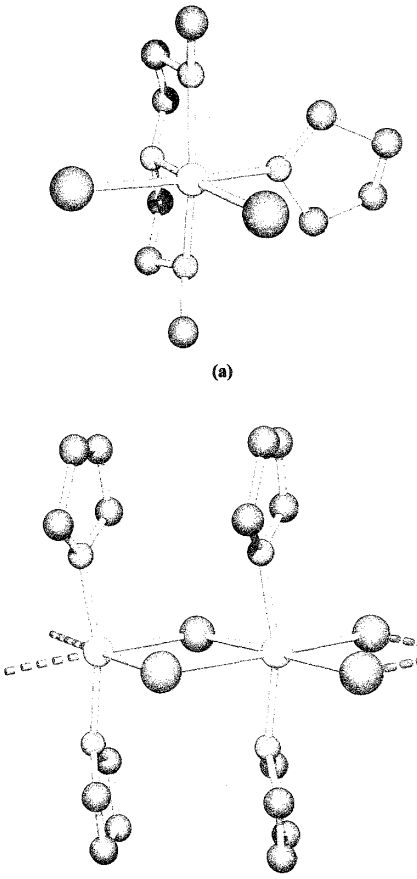


Fig. 11.4 Estructura (difracción de rayos X) de (a) [$MgBr_2$(diglime)(THF)] (diglime = $MeOCH_2CH_2OCH_2CH_2OMe$) [N. Metzler *et al.* (1994) *Z. Naturforsch., Teil B*, vol. 49, p. 1448] y (b) [$MgBr_2(THF)_2$] [R. Sarma *et al.* (1977) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, p. 5289]; los átomos de H se han omitido. Código de colores: Mg, gris pálido; Br, dorado; O, rojo; C, gris.

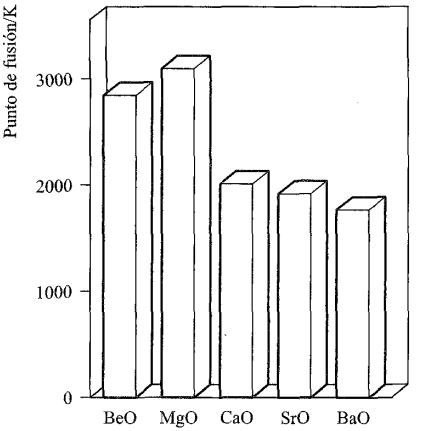


Fig. 11.5 Puntos de fusión de los óxidos de metales del grupo 2.

La Figura 11.5 muestra la tendencia en los puntos de fusión de los óxidos; MgO, CaO, SrO y BaO cristalizan en la red del NaCl y la disminución del punto de fusión refleja la disminución de la energía de red al aumentar el tamaño del catión (Tabla 11.1). El elevado punto de fusión de MgO lo hace adecuado como material refractario (*véase*).

Los *materiales refractarios* son adecuados para su uso en revestimientos de hornos; dicho material tiene un elevado punto de fusión, baja conductividad eléctrica y elevada conductividad térmica y es químicamente inerte a las elevadas temperaturas de operación del horno.

La acción del agua sobre el MgO lo convierte lentamente en $Mg(OH)_2$ que es moderadamente soluble. Los óxidos de Ca, Sr y Ba reaccionan rápidamente y de forma exotérmica con agua y absorben CO_2 de la atmósfera (Ecuación 11.5). La conversión de CaO en carburo de calcio y su hidrólisis posterior (Reacción 11.20) es importante industrialmente (*véase*) aunque, como precursor orgánico, el acetileno está siendo sustituido por el etileno.

$$\left.\begin{aligned} CaO + 3C &\xrightarrow{2300\ K} CaC_2 + CO \\ CaC_2 + 2H_2O &\rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2 \end{aligned}\right\} \qquad (11.20)$$

APLICACIONES

Cuadro 11.6 MgO: material refractario

Cuando se busca un óxido refractario comercialmente viable, el MgO (*magnesia*) tiene prioridad: posee un punto de fusión muy elevado (3073 K), puede resistir el calentamiento por encima de 2300 K durante periodos prolongados y es relativamente barato. La magnesia se fabrica en ladrillos para revestimientos de hornos en la fabricación del acero. Incorporar mena de cromo a los ladrillos refractarios aumenta su resistencia al choque térmico. Los ladrillos de magnesia se utilizan también ampliamente en radiadores de acumulación nocturna: MgO conduce el calor extraordinariamente bien, pero también tiene la capacidad de almacenarlo. En un radiador, los ladrillos absorben el calor que es generado por filamentos calentados eléctricamente en los periodos de nivel de consumo «fuera de pico» y después radian la energía térmica durante periodos relativamente largos.

Los peróxidos de los metales del grupo 2, MO_2, se conocen para M = Mg, Ca, Sr y Ba. Hasta ahora, los intentos para preparar BeO_2 no han tenido éxito y no hay evidencia experimental de ningún peróxido de berilio.[†] Como para los peróxidos de los metales del grupo 1, la estabilidad con respecto a la Reacción de descomposición 11.21 aumenta con el tamaño del ion M^{2+}. Esta tendencia se origina por la diferencia entre la energía de red de MO y MO_2 (para un M determinado) que se hace más pequeña al aumentar r_+; $\Delta H^\circ_{\text{reticular}}(MO,s)$ es siempre más negativa que $\Delta H^\circ_{\text{reticular}}(MO_2,s)$ (*véase*).

$$MO_2 \rightarrow MO + \tfrac{1}{2}O_2 \quad (M = Mg, Ca, Sr, Ba) \qquad (11.21)$$

Todos los peróxidos son agentes oxidantes fuertes. El peróxido de magnesio (utilizado en dentífricos) se fabrica haciendo reaccionar $MgCO_3$ o MgO con H_2O_2. El peróxido de calcio se prepara por deshidratación cuidadosa de $CaO_2 \cdot 8H_2O$, preparado a su vez por medio de la Reacción 11.22.

$$Ca(OH)_2 + H_2O_2 + 6H_2O \rightarrow CaO_2 \cdot 8H_2O \qquad (11.22)$$

La reacción de SrO y BaO con O_2 (600 K, 200 bar de presión y 850 K, respectivamente) da SrO_2 y BaO_2. El BaO_2 no se ha aislado puro y el material del que se dispone comercialmente contiene BaO y $Ba(OH)_2$. La reacción de los peróxidos con ácidos (Ecuación 11.23) genera H_2O_2.

$$SrO_2 + 2HCl \rightarrow SrCl_2 + H_2O_2 \qquad (11.23)$$

Ejemplo resuelto 11.3 Uso de la ecuación de Kapustinskii

La energía de red de SrO y SrO_2 es -3220 y -3037 kJ mol^{-1}, respectivamente. (a) ¿Para qué procesos están definidos estos valores? (b) Demostrar que la magnitud relativa de estos valores es consistente con los valores estimados utilizando la ecuación de Kapustinskii.

(a) La energía de red tiene un valor negativo y por lo tanto se refiere a la formación de 1 mol de red cristalina a partir de los iones gaseosos:

$$Sr^{2+}(g) + O^{2-}(g) \rightarrow SrO(s)$$

$$Sr^{2+}(g) + [O_2]^{2-}(g) \rightarrow SrO_2(s)$$

(b) Este apartado del problema utiliza la relación que se introdujo al final de la Sección 5.16: la ecuación de Kapustinskii:

$$\Delta U(0\ \text{K}) = -\frac{(1.07 \times 10^5)\nu|z_+||z_-|}{r_+ + r_-}$$

donde: ν = número de iones en la fórmula de la sal
$|z_+|$ = carga numérica del catión
$|z_-|$ = carga numérica del anión
r_+ = radio del catión en pm
r_- = radio del anión en pm

Para SrO y SrO_2:

$\nu = 2$ en cada compuesto
$|z_+| = 2 \quad |z_-| = 2$
$r_+ = 126$ pm (*véase*)
= constante para ambos compuestos

La única variable es r_-.

Por lo tanto:

$$\Delta U(0\ \text{K}) \propto -\frac{1}{126 + r_-}$$

Como el radio iónico de $[O_2]^{2-} > O^{2-}$, se deduce de la ecuación anterior que $\Delta U(SrO_2)$ es menos negativa que $\Delta U(SrO)$. Este resultado está de acuerdo con los datos dados en la pregunta.

Ejercicios de autoevaluación

Utilizar los datos de los Apéndices del libro en caso necesario.

1. Utilizar la ecuación de Kapustinskii para estimar un valor para el proceso (a 0 K):

$$SrO(s) \rightarrow Sr^{2+}(g) + O^{2-}(g) \qquad [\textit{Respuesta: } 3218\ \text{kJ mol}^{-1}]$$

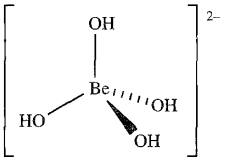
2. El valor de la energía de red para MgO, CaO y SrO es -3795, -3414 y -3220 kJ mol^{-1}, respectivamente. Demostrar que esta tendencia en los valores es consistente con la ecuación de Kapustinskii.

3. La *diferencia* entre la energía de red de CaO y CaO_2 es 270 kJ mol^{-1}. ¿Será la diferencia entre la energía de MgO y MgO_2 mayor o menor que 270 kJ mol^{-1}? Utilizar la ecuación de Kapustinskii para razonar la respuesta.

[*Respuesta*: Mayor]

Hidróxidos

El hidróxido de berilio es anfótero y esto le diferencia de los hidróxidos de los otros metales del grupo 2 que son básicos. En presencia de un exceso de $[OH]^-$, $Be(OH)_2$ se comporta como un ácido de Lewis (Ecuación 11.24), formando el ion complejo tetraédrico **11.7**, pero $Be(OH)_2$ también reacciona con ácidos, por ejemplo Reacción 11.25.



(11.7)

$$Be(OH)_2 + 2[OH]^- \rightarrow [Be(OH)_4]^{2-} \qquad (11.24)$$

$$Be(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BeSO_4 + 2H_2O \qquad (11.25)$$

La solubilidad en agua de $M(OH)_2$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) aumenta al bajar en el grupo, de la misma manera que la estabilidad térmica con respecto a la descomposición en MO y H_2O.

[†] *Véase*: R. J. F. Berger, M. Hartmann, P. Pyykkö, D. Sundholm and H. Schmidbaur (2001) *Inorganic Chemistry*, vol. 40, p. 2270–«La búsqueda de peróxidos de berilio».

El hidróxido de magnesio actúa como una base débil, mientras que $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ y $Ba(OH)_2$ son bases fuertes. La *cal sodada* es una mezcla de NaOH y $Ca(OH)_2$ y se fabrica a partir de CaO y NaOH acuoso; es más fácil de manejar que el NaOH y está disponible comercialmente siendo utilizada, por ejemplo, como absorbente para el CO_2 y en ensayos cualitativos para sales de $[NH_4]^+$, amidas, imidas y compuestos relacionados que desprenden NH_3 al calentarlos con cal sodada.

11.7 Sales de oxoácidos

En esta sección se da una cobertura seleccionada de las sales de oxoácidos de los metales del grupo 2, prestando atención solo a compuestos de importancia o interés especial.

La mayor parte de las sales de berilio de oxoácidos fuertes cristalizan como hidratos solubles. El carbonato de berilio tiende a hidrolizarse dando una sal que contiene $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ (*véase* Sección 11.2). $BeCO_3$ puede ser aislado solo por precipitación en atmósfera de CO_2. Esta tendencia a la hidrólisis se pone también de manifiesto en la formación de *acetato de berilio básico* $[Be_4(\mu_4\text{-}O)(\mu\text{-}O_2CMe)_6]$ (más que $Be(MeCO_2)_2$) por acción de $MeCO_2H$ sobre $Be(OH)_2$. La Figura 11.6 muestra la estructura de $[Be_4(\mu_4\text{-}O)(\mu\text{-}O_2CMe)_6]$; el átomo de oxígeno central está unido a cuatro centros de Be, cada uno de ellos en posición tetraédrica. Una estructura análoga se observa en el nitrato básico $[Be_4(\mu_4\text{-}O)(\mu\text{-}O_2NO)_6]$ que se forma en la Secuencia de reacción 11.26.

$$BeCl_2 \xrightarrow{N_2O_4} [NO]_2[Be(NO_3)_4] \xrightarrow{323\ K} Be(NO_3)_2 \downarrow 398\ K \rightarrow [Be_4(\mu_4\text{-}O)(\mu\text{-}O_2NO)_6] \quad (11.26)$$

Los carbonatos de Mg y de los últimos metales son moderadamente solubles en agua; su estabilidad térmica (Ecuación 11.19) aumenta con el tamaño del catión y esta tendencia puede razonarse en términos de energía de red. Los carbonatos metálicos son mucho más solubles en una disolución de CO_2 que en agua debido a la formación de $[HCO_3]^-$. Sin embargo, no se han aislado sales del tipo «$M(HCO_3)_2$». El *agua dura* contiene iones Mg^{2+} y Ca^{2+} que forman complejos con los iones estearato de los jabones, produciendo «espuma» insoluble en baños y fregaderos domésticos. La *dureza temporal* se debe a la presencia de sales de hidrogenocarbonato y puede solucionarse hirviendo (lo que desplaza el Equilibrio 11.27 a la derecha provocando la precipitación de $CaCO_3$ o $MgCO_3$) o añadiendo una cantidad adecuada de $Ca(OH)_2$ (produciendo también la precipitación, Ecuación 11.28).

$$Ca(HCO_3)_2(aq) \rightleftharpoons CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(1) \quad (11.27)$$

$$Ca(HCO_3)_2(aq) + Ca(OH)_2(aq) \rightarrow 2CaCO_3(s) + 2H_2O(1) \quad (11.28)$$

La *dureza permanente* está causada por otras sales de Mg^{2+} y Ca^{2+} (por ejemplo, sulfatos). El proceso de *ablandamiento del agua* implica hacer pasar el agua dura a través de una resina de intercambio de cationes (*véase* Sección 10.3). Los detergentes para lavadoras contienen agentes «antical» que eliminan los iones Mg^{2+} y Ca^{2+} del agua de lavado; para ello se han utilizado polifosfatos pero, puesto que los fosfatos dañan el medio ambiente (*véase* Sección 14.10), se prefiere utilizar zeolitas (*véase* Sección 13.3).

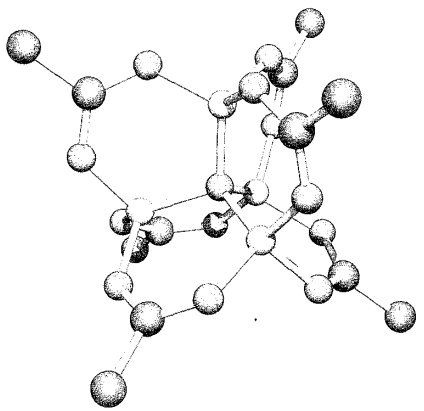


Fig. 11.6 Estructura del acetato de berilio básico $[Be_4(\mu_4\text{-}O)(\mu\text{-}O_2CMe)_6]$ (difracción de rayos X) [A. Tulinsky *et al.* (1959) *Acta Crystallogr.*, vol. 12, p. 623]; los átomos de hidrógeno se han omitido. Código de colores: Be, amarillo; C, gris; O, rojo.

El carbonato de calcio se encuentra en la naturaleza en dos formas cristalinas, *calcita* y *aragonito*, metaestable. En la calcita, los iones Ca^{2+} y $[CO_3]^{2-}$ están dispuestos de tal manera que cada ion Ca^{2+} tiene coordinación 6 en relación con los átomos de O del carbonato, mientras que en el aragonito cada ion Ca^{2+} está rodeado por nueve átomos de O. La diferencia de energía entre ellas es <5 kJ mol^{-1} siendo la calcita la forma termodinámicamente favorecida. Sin embargo, el aragonito es estable cinéticamente con respecto a la conversión en calcita. El aragonito puede prepararse en el laboratorio por precipitación de $CaCO_3$ a partir de una disolución acuosa caliente.

Los sulfatos de Mg y Ca tienen importantes aplicaciones y las de $CaSO_4$ se describen en la Sección 15.2. El sulfato de calcio hidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, *yeso*) se encuentra en la naturaleza y es también un producto en el proceso de desulfuración que implica $Ca(OH)_2$ o $CaCO_3$ (*véase* Cuadro 15.1). Los cristales de yeso se parten con facilidad debido a la presencia de capas que se mantienen juntas mediante enlaces de hidrógeno. Cuando se calienta el yeso a $\approx$400 K, forma el hemihidrato $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (*yeso de París*) y, si se mezcla con agua, el material se expande ligeramente al regenerarse el dihidrato (*véase* Cuadro 15.1). El sulfato de bario es una sal moderadamente soluble ($K_{ps} = 1.07 \times 10^{-10}$), utilizándose la formación de un precipitado blanco de $BaSO_4$ como ensayo cualitativo de la presencia de iones sulfato en disolución acuosa (Ecuación 11.29).

$$BaCl_2(aq) + [SO_4]^{2-}(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + 2Cl^-(aq) \quad (11.29)$$

El fosfato de calcio se describe en la Sección 14.2.

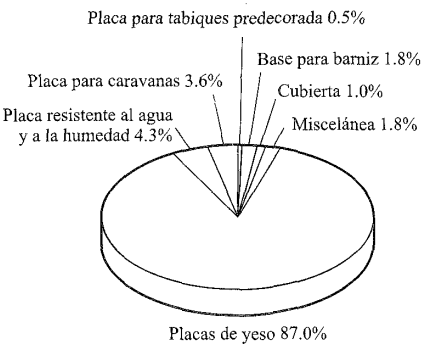
Un hidrato $X \cdot nH_2O$ en el cual $n = \frac{1}{2}$ se llama *hemihidrato*; si $n = 1\frac{1}{2}$, es un *sesquihidrato*.

APLICACIONES

Cuadro 11.7 Enlucidos de yeso

El primer uso conocido del enlucido de yeso fue en Anatolia (parte de la moderna Turquía) y Siria alrededor del 6000 AC y, aproximadamente en 3700 AC, los egipcios utilizaban enlucido de yeso en el interior de las pirámides. La industria de la construcción es el principal consumidor de enlucidos de yeso. El yeso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, se extrae en gran escala en todo el mundo y se calcina para formar el β-hemihidrato, $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. Al hemihidrato se le conoce como *yeso de París* y el nombre deriva de Montmartre, París donde se encontraban las canteras de yeso. La hidratación del hemihidrato con una cantidad cuidadosamente controlada de H_2O da inicialmente una suspensión que se endurece al cristalizar $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Los cristales son semejantes a agujas y es su intercrecimiento lo que proporciona al yeso la fuerza e idoneidad para la industria de la construcción. El yeso calcinado que se almacena durante periodos largos puede envejecer absorbiendo agua y esto afecta al proceso de rehidratación. El proceso de fraguado de los enlucidos de yeso puede ser acelerado o retardado con aditivos adecuados, por ejemplo $<0.1\%$ de ácido cítrico es suficiente para retardar el proceso de cristalización. Se han desarrollado enlucidos de yeso adecuados para aplicarlos a las paredes de tal manera que los aditivos ya están presentes en el hemihidrato. Las empresas de construcción utilizan comúnmente placas y losas de yeso prefabricadas. Las placas de yeso se fabrican vertiendo una suspensión de hemihidrato-agua-aditivo en hojas de cartón de ≈ 0.5 mm de grosor. Una vez completada la laminación aplicando una segunda hoja de cartón, la placa de yeso se seca. También se puede incorporar fibra de vidrio (*véase* **Cuadro 12.5**) a las placas de yeso, dando productos de cartón madera. Una ventaja de las placas de yeso para tabiques es su resistencia al fuego.

En 2000 la producción mundial de yeso fue de 108 Mt. En EEUU, en el mismo año, se vendieron o utilizaron 22.9 Mt de productos de yeso prefabricados y el gráfico siguiente muestra la distribución de productos que componen el total. Una vivienda nueva típica en EEUU contiene $\geqslant 570$ m^2 de placas de recubrimiento de yeso.



[Datos: US Geological Survey]

11.8 Iones complejos en disolución acuosa

Especies aqua del berilio

Ya hemos señalado que hay una tendencia elevada a la formación de $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ en medio acuosos. En agua enriquecida con ^{17}O, el intercambio entre el agua de coordinación y el disolvente es lento en la escala temporal de la espectroscopía de RMN, lo que permite establecer la naturaleza del ion hidratado. La esfera de coordinación tetraédrica (Be–O = 162.0 pm) ha sido establecida en la estructura en estado sólido de $[Be(H_2O)_4][O_2CC{\equiv}CCO_2]$ (Figura 11.7). La densidad de carga de Be^{2+} es alta y las disoluciones de las sales de berilio son ácidas (*véase* [illegible]). La Reacción 11.30 es una representación muy simplificada de la disociación, ya que tienen lugar diferentes procesos de condensación, por ejemplo la Reacción 11.31, y también hay presentes especies hidroxo puente.

$$[Be(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Be(H_2O)_3(OH)]^{+} + [H_3O]^{+} \quad (11.30)$$

$$4[Be(H_2O)_4]^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2[(H_2O)_3Be{-}O{-}Be(H_2O)_3]^{2+} + 4[H_3O]^{+} \quad (11.31)$$

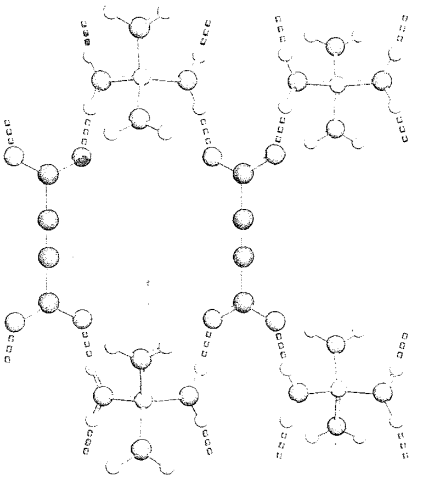


Fig. 11.7 Parte del diagrama de empaquetamiento de $[Be(H_2O)_4][O_2CC{\equiv}CCO_2]$ que muestra los enlaces de hidrógeno entre cationes $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ y aniones $[O_2CC{\equiv}CCO_2]^{2-}$; la estructura se determinó por difracción de neutrones [C. Robl *et al.* (1992) *J. Solid State Chem.*, vol. 96, p. 318]. Código de colores: Be, amarillo; C, gris; O, rojo; H, blanco.

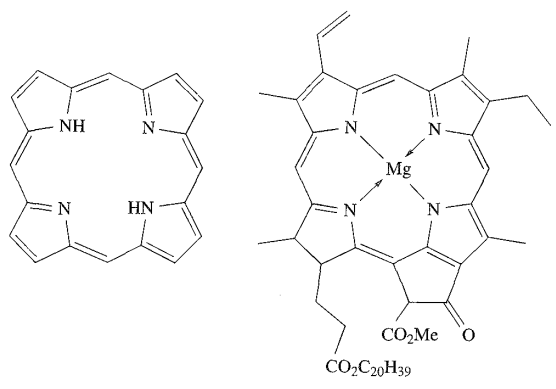
Especies aqua de Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+}

Utilizando agua marcada con ^{17}O es posible confirmar el número de hidratación en $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ por medio de la espectroscopía de ^{17}O-RMN, pero para los acuoiones de Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+}, el intercambio entre el agua de coordinación y el disolvente es demasiado rápido en la escala temporal de RMN para tales estudios. Se ha establecido una esfera de coordinación octaédrica para $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ en varias sales cristalinas y también para $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$. El ion $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ se disocia algo en disolución acuosa, pero los cationes hidratados de los últimos metales no están ionizados de forma apreciable y las disoluciones de sus sales derivadas de ácidos fuertes son neutras.

Complejos con ligandos diferentes al agua

En esta sección consideramos complejos formados en disolución acuosa en los cuales el centro metálico está coordinado con ligandos dadores *O*- y *N*- para dar especies catiónicas. Dos ligandos importantes son $[EDTA]^{4-}$ (*véase*) y $[P_3O_{10}]^{5-}$ (*véase*). Ambos forman complejos solubles en agua con Mg^{2+} y los iones metálicos más pesados y son *agentes secuestrantes* utilizados en el ablandamiento de aguas para eliminar iones Mg^{2+} y Ca^{2+}.

Los ligandos macrocíclicos, incluyendo éteres corona y criptandos (*véanse* y), forman complejos estables con Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+}. De manera análoga a la señalada para los cationes del grupo 1, se observa una selectividad en relación con la correspondencia del catión (Tabla 11.1) y el tamaño de la cavidad del ligando. Así, los valores de las constantes de estabilidad para la complejación con criptando-222 (radio de la cavidad 140 pm) en agua siguen la secuencia $Ba^{2+} > Sr^{2+} \gg Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Una clase importante de ligandos macrocíclicos son las porfirinas y el compuesto precursor se muestra en la Figura 11.8a; la desprotonación de los dos grupos NH de una porfirina da un ligando porfirinato dianiónico. Las clorofilas, pigmentos de las plantas verdes involucrados en la fotosíntesis, son derivados porfirinato que contienen Mg^{2+} coordinados en una disposición plano-cuadrada de los cuatro átomos dadores *N*. En la Figura 11.8b se muestra la estructura de la clorofila a; la extensa conjugación del sistema cíclico significa que la molécula absorbe luz en la región visible (λ_{max} 660 nm) y esto inicia una complicada serie de reacciones que implica a otros sistemas que contienen Mn o Fe. Hay que observar que es el *ligando* (no los iones Mg^{2+}) el que está involucrado en estas reacciones redox.



(a) (b)

Fig. 11.8 Estructuras de (a) porfirina y (b) clorofila a.

11.9 Complejos con ligandos amido o alcoxi

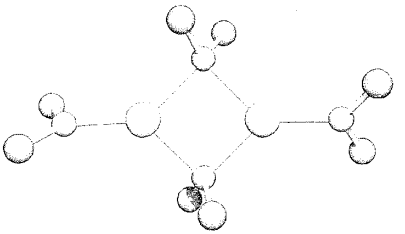
En la Sección 11.5 se describieron complejos haluro de los metales del grupo 2 como $[CaI_2(THF)_4]$ y *trans*-$[SrBr_2(py)_5]$. El número de complejos de metales del grupo 2 con ligandos dadores *N*- u *O*- sigue aumentando, en particular los que incorporan ligandos amido o alcoxi estéricamente impedidos.

Con el ligando voluminoso bis(trimetilsilil)amido, cada uno de los iones M^{2+} forma al menos un tipo de complejo. En fase gas, el monomérico $[Be\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ contiene una unidad lineal N–Be–N; en la estructura en estado sólido de $[Mg\{N(SiMePh_2)_2\}_2]$, $\angle$N–Mg–N = 162.8°, siendo atribuida la desviación de la linealidad a interacciones dipolares débiles entre el centro metálico electropositivo y la densidad electrónica de los anillos aromáticos. Números de coordinación de 3 y 4 para Mg(II), Ca(II), Sr(II) y Ba(II) se ven en dímeros $[M\{N(SiMe_3)_2\}_2]_2$ o monómeros solvatados, por ejemplo $[Ba\{N(SiMe_3)_2\}_2(THF)_2]$ tetraédrico. La estructura de $[Ca\{N(SiMe_3)_2\}_2]_2$ se muestra en la Figura 11.9a y se han confirmado estructuras similares por cristalografía para los compuestos análogos de Mg, Sr y Ba así como para $[Mg\{N(CH_2Ph)_2\}_2]_2$.

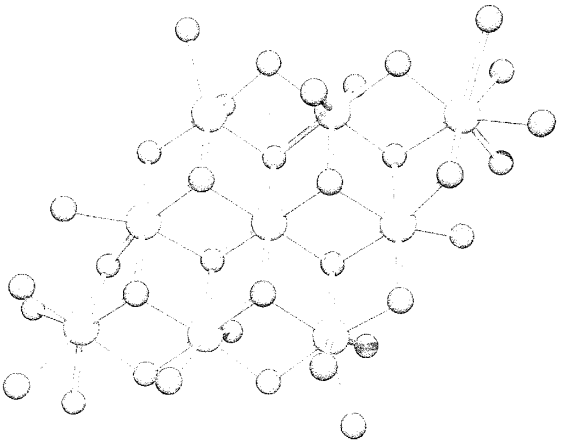
Aunque los derivados alcoxi de los metales alcalinotérreos se conocen desde hace muchos años, el área ha experimentado una expansión significativa desde 1990. Gran parte de este interés proviene del hecho de que los alcóxidos de calcio, estroncio y bario son precursores potenciales para superconductores de alta temperatura (*véase*) y se están buscando compuestos volátiles adecuados para estudios de *deposición química en fase vapor* (CVD). Los complejos mononucleares incluyen varios del tipo $[M(OR)_2(THF)_3]$, por ejemplo $[Ca(OC_6H_2\text{-}2,6\text{-}{}^tBu_2\text{-}4\text{-}Me)_2(THF)_3]$. También se han aislado algunas especies interesantes de elevada nuclearidad, entre ellas, $[Ba_4(\mu_4\text{-}O)(\mu\text{-}OC_6H_2(CH_2NMe_2)_3\text{-}2,4,6)_6]$, formada por tratamiento de BaI_2 con $K[OC_6H_2(CH_2NMe_2)_3\text{-}2,4,6]$ en THF y $[Ca_9(OCH_2CH_2CH_2OMe)_{18}(HOCH_2CH_2OMe)_2]$ (Figura 11.9b), producida haciendo reaccionar Ca metal con 2-metoxietanol en hexano.

11.10 Relaciones diagonales entre Li y Mg y entre Be y Al

En la Sección 10.3 señalamos que las propiedades del Li y sus compuestos se consideran a menudo anómalas cuando se compa-



(a)



(b)

Fig. 11.3 Estructuras (determinadas por difracción de rayos X) de (a) $[Ca_2\{N(SiMe_3)_2\}_2\{\mu\text{-}N(SiMe_3)_2\}_2]$ en la cual los grupos metilo se han omitido [M. Westerhausen *et al.* (1991) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 604, p. 127] y (b) $[Ca(OCH_2CH_2OMe)_{18}(HOCH_2CH_2OMe)_2]$ para la cual solo se muestra el núcleo $Ca_9(\mu\text{-}O)_8(\mu\text{-}O)_8O_{20}$ (cuatro de los ligandos en $[Ca_9(OCH_2CH_2OMe)_{18}(HOCH_2CH_2OMe)_2]$ están unidos en posición terminal, dejando cuatro átomos de oxígeno sin coordinar con los centros Ca^{2+}) [S. C. Goel *et al.* (1991) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, p. 1844]. Código de colores: Ca, gris pálido; O, rojo; N, azul; Si, rosa.

ran con las de los últimos metales del grupo 1 y que existe una *relación diagonal* entre Li y Mg. En esta sección vamos a considerar esta relación con detalle y vamos también a describir una relación diagonal similar entre Be y Al. La posición de Li, Be, Mg y Al en la tabla periódica se muestra en el diagrama **11.8**.

1	2		13
Li	Be		B
Na	Mg		Al
K	Ca		Ga

(11.8)

La Tabla 11.3 recoge propiedades físicas seleccionadas de los tres primeros elementos de los grupos 1, 2 y 13. Comparando las propiedades de Li con las de Na y K o de Li con Mg, se puede apreciar que el Li se parece más al Mg que a los últimos miembros del grupo 1. Una comparación similar entre Be, Mg, Ca y Al lleva a la conclusión de que las propiedades físicas del Be recogidas en la Tabla 11.3 se parecen más a las del Al que a las de los últimos metales del grupo 2. Un factor decisivo es que la densidad de carga (Ecuación 11.32) de Li^+ y Mg^{2+} es similar porque el aumento de carga está compensado por el aumento en el tamaño del ion. Asimismo, la densidad de carga de Be^{2+} y Al^{3+} es similar.

$$\text{Densidad de carga del ion} = \frac{\text{carga del ion}}{\text{área de la superficie del ion } (4\pi r_{\text{ion}}^2)} \qquad (11.32)$$

Estas relaciones diagonales dan como resultado una similitud entre la química de Li y Mg y entre Be y Al y distinguen a los primeros miembros de cada grupo de sus congéneres más pesados. Los cationes pequeños como Li^+, Mg^{2+}, Be^{2+} y Al^{3+} poseen una elevada densidad de carga y tienen un *elevado poder de polarización*.

Litio y magnesio

Algunas de las propiedades químicas del Li que le hacen estar relacionado en diagonal con el Mg más que en vertical con los otros metales alcalinos, se resumen a continuación.

Tabla 11.3 Propiedades físicas seleccionadas de los tres primeros elementos de los grupos 1, 2 y 13.

Propiedad	Grupo 1			Grupo 2			Grupo 13		
	Li	Na	K	Be	Mg	Ca	B	Al	Ga
Radio metálico, r_{metal}/pm‡	157	191	235	112	160	197	—	143	153
Radio iónico, r_{ion}/pm*	76	102	138	27	72	100	—	54	62
Electronegatividad de Pauling, χ^P	1.0	0.9	0.8	1.6	1.3	1.0	2.0	1.6	1.8
$\Delta H^\circ_{\text{atom}}$ (298 K)/kJ mol^{-1}	161	108	90	324	146	178	582	330	277

‡Para átomos de coordinación 12 (*véase también* Tabla 10.1)

*Para coordinación 6 excepto para Be, que es de coordinación 4; el radio iónico se refiere a M^+ para el grupo 1, M^{2+} para el grupo 2 y M^{3+} para el grupo 13.

- El litio se combina rápidamente con el N_2 para dar el nitruro, Li_3N; Mg reacciona con N_2 para dar Mg_3N_2.
- El litio se combina con el O_2 para dar el óxido Li_2O en lugar de un peróxido o superóxido (*véanse* [illegible]); Mg forma MgO. Los peróxidos de ambos metales pueden formarse por reacción de LiOH o $Mg(OH)_2$ con H_2O_2.
- Los carbonatos de litio y de magnesio se descomponen fácilmente al calentar para dar Li_2O y CO_2 y MgO y CO_2, respectivamente; al bajar en el grupo, los carbonatos de los metales del grupo 1 se hacen cada vez más estables con respecto a la descomposición térmica (*véase* [illegible] y el texto que la acompaña).
- Los nitratos de litio y de magnesio se descomponen al calentar según las Ecuaciones 11.33 y 11.34, mientras que $NaNO_3$ y los nitratos de los últimos metales alcalinos se descomponen según la Ecuación 11.35.

$$4LiNO_3 \xrightarrow{\Delta} 2Li_2O + 2N_2O_4 + O_2 \qquad (11.33)$$

$$2Mg(NO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} 2MgO + 2N_2O_4 + O_2 \qquad (11.34)$$

$$2MNO_3 \xrightarrow{\Delta} 2MNO_2 + O_2 \quad (M = Na, K, Rb, Cs) \qquad (11.35)$$

- Los iones Li^+ y Mg^{2+} están más fuertemente hidratados en disolución acuosa que los iones de los últimos metales de los grupos 1 y 2.
- LiF y MgF_2 son moderadamente solubles en agua; los últimos fluoruros del grupo 1 son solubles.
- LiOH es mucho menos soluble en agua que los otros hidróxidos de metales alcalinos; $Mg(OH)_2$ es moderadamente soluble.
- $LiClO_4$ es mucho más soluble en agua que los percloratos de los otros metales alcalinos; $Mg(ClO_4)_2$ y los percloratos de los últimos metales del grupo 2 son muy solubles.

Berilio y aluminio

Se dan a continuación propiedades químicas representativas del Be que le hacen estar relacionado en diagonal con el Al más que en vertical con los últimos metales del grupo 2.

- El ion Be^{2+} está hidratado en disolución acuosa, formando $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ en el cual el centro de Be^{2+} polariza de manera significativa los enlaces O–H ya polares, conduciendo a la pérdida de H^+ (*véase* [illegible]); de forma análoga, el Al^{3+} polarizante en gran medida, hace que $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ sea ácido ($pK_a = 5.0$, *véase* [illegible]).
- Tanto Be como Al reaccionan con álcali acuoso, desprendiendo H_2; Mg no reacciona con álcali acuoso.
- $Be(OH)_2$ y $Al(OH)_3$ son anfóteros, reaccionando tanto con ácidos como con bases (*véanse* [illegible] y [illegible] para reacciones de $Be(OH)_2$ y Ecuaciones 6.41 y 6.42 para $Al(OH)_3$); los hidróxidos de los últimos metales del grupo 2 son básicos.
- $BeCl_2$ y $AlCl_3$ despiden gases en aire húmedo, reaccionando para dar HCl.
- Ambos, Be y Al, forman haluros complejos, de ahí la capacidad de los cloruros para actuar como catalizadores de Friedel-Crafts.

Pueden encontrarse más ejemplos sobre las similitudes entre el comportamiento de Be y Al, comparando su reactividad (*véanse* [illegible] y [illegible]).

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ❑ delicuescente
- ❑ higroscópico
- ❑ material refractario
- ❑ dureza permanente y temporal del agua
- ❑ agente para el ablandamiento del agua (agente secuestrante)
- ❑ hemihidrato
- ❑ sesquihidrato
- ❑ porfirina
- ❑ ligando amido
- ❑ ligando alcoxi

Bibliografía adicional

K. M. Fromm (2002) *Crystal Engineering Communications*, vol. 4, p. 318 – Un artículo que utiliza datos estructurales para considerar la cuestión de enlace iónico versus enlace covalente en los complejos yoduro de los metales del grupo 2.

N. N. Greenwood and A. Earnshaw (1997) *Chemistry of the Elements*, 2nd edn, Butterworth-Heinemann, Oxford – El Capítulo 5 da una detallada descripción de la química inorgánica de los metales del grupo 2.

A. F. Wells (1984) *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn, Clarendon Press, Oxford – Una explicación completa de la química estructural de los metales del grupo 2 y sus compuestos.

Temas especiales

D. L. Kepert, A. F. Waters and A. H. White (1996) *Australian Journal of Chemistry*, vol. 49, p. 117 – «Síntesis y sistemática estructural de los aductos de nitrógeno de las sales del grupo 2» (Parte VIII de una serie de artículos sobre este tema).

S. Mann (1995) *Chemistry & Industry*, p. 93 – «Biomineral y biomimetismo: Soluciones inteligentes para vivir en el mundo material».

N. C. J. Strynadka and M. N. G. James (1994) – «Proteínas enlazantes de calcio» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 1, p. 477.

Problemas

11.1 (a) Escribir, por orden, los nombres y símbolos de los metales del grupo 2; comprobar la respuesta en la primera página de este capítulo. ¿Qué metales se clasifican como alcalinotérreos? (b) Dar una notación *general* que muestre la configuración electrónica en el estado fundamental de cada metal.

11.2 Utilizando los datos de la Tabla 6.4, determinar la solubilidad relativa de $Ca(OH)_2$ y $Mg(OH)_2$ y explicar la relevancia de la respuesta en la extracción de magnesio del agua de mar.

11.3 (a) Escribir una ecuación que muestre cómo reacciona el Mg con el N_2 al calentar. (b) Sugerir cómo reacciona el producto con el agua.

11.4 La estructura del carburo de magnesio, MgC_2, es del tipo NaCl, alargada en un eje. (a) Explicar cómo se origina esta elongación. (b) ¿Qué se deduce del hecho de que no existe una elongación similar en NaCN, que también cristaliza en la red del NaCl?

11.5 Escribir ecuaciones ajustadas para las siguientes reacciones:
(a) descomposición térmica de $[NH_4]_2[BeF_4]$;
(b) reacción entre NaCl y $BeCl_2$;
(c) disolución de BeF_2 en agua.

11.6 (a) Sugerir una estructura probable para el dímero de $BeCl_2$, presente en fase vapor por debajo de 1020 K. ¿Qué esquema de hibridación es adecuado para los centros de Be? (b) $BeCl_2$ se disuelve en dietil éter para formar $BeCl_2 \cdot 2Et_2O$ monomérico; sugerir una estructura para este compuesto y dar una descripción del enlace.

11.7 MgF_2 tiene una red de TiO_2. (a) Dibujar una celda unidad de MgF_2 y (b) confirmar la estequiometría de MgF_2 utilizando la estructura en estado sólido.

11.8 Discutir las tendencias en los datos de la Tabla 11.4.

11.9 (a) ¿Cómo funcionan $CaCl_2$ y CaH_2 anhidros como agentes desecantes? (b) Comparar la estructura en estado sólido y las propiedades de $BeCl_2$ y $CaCl_2$.

Tabla 11.4 Datos para el Problema 11.8.

Metal, M	ΔH_f°/kJ mol^{-1}			
	MF_2	MCl_2	MBr_2	MI_2
Mg	−1113	−642	−517	−360
Ca	−1214	−795	−674	−535
Sr	−1213	−828	−715	−567
Ba	−1200	−860	−754	−602

11.10 ¿Cómo podrían estimarse los siguientes valores?
(a) ΔH_r° para la reacción en estado sólido:

$$MgCl_2 + Mg \rightarrow 2MgCl$$

(b) ΔH_r° para la reacción

$$CaCO_3(\text{calcita}) \rightarrow CaCO_3(\text{aragonito})$$

11.11 (a) Identificar los pares ácido-base conjugada en la Reacción 11.23. (b) Sugerir cómo reaccionará BaO_2 con agua.

11.12 (a) Determinar ΔH_r° para las reacciones de SrO y BaO con agua, dado que los valores de ΔH_f° (298 K) para SrO(s), BaO(s), $Sr(OH)_2$(s), $Ba(OH)_2$(s) y H_2O(l) son −592.0, −553.5, −959.0, −944.7 y −285.5 kJ mol^{-1}, respectivamente. (b) Comparar los valores de ΔH_r° con el de la reacción de CaO con agua (Ecuación 11.5) y comentar los factores que contribuyen a la tendencia de los valores.

11.13 (a) ¿Qué ensayo cualitativo se utiliza para CO_2? (b) ¿Qué reacción tiene lugar y (c) qué se observa en un ensayo positivo?

11.14 Discutir los datos presentados en la Tabla 11.5; se dispone de otros datos relevantes en este libro.

11.15 Dar una breve explicación que justifique la denominada *relación diagonal* entre Li y Mg.

11.16 Sugerir por qué MgO es más soluble en $MgCl_2$ que en agua pura.

Problemas generales

11.17 Sugerir explicaciones para las siguientes observaciones.
(a) La energía liberada cuando se forma un mol de BaO cristalino a partir de sus iones constituyentes es menor que la liberada al formarse un mol de MgO a partir de sus iones. (*Nota*: cada compuesto posee red de NaCl).
(b) A pesar de ser un sólido covalente, BeF_2 es muy soluble en agua.
(c) A 298 K, el Be adopta una red hcp; por encima de 1523 K, el número de coordinación de un átomo de Be en el berilio elemental es 8.

Tabla 11.5 Datos para el problema 11.14: log K para la formación de los complejos $[M(\text{crypt-222})]^{n+}$.

M^{n+}	Na^+	K^+	Rb^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
log K	4.2	5.9	4.9	2.0	4.1	13.0	>15

11.18 Comentar las siguientes afirmaciones.
(a) Na_2S adopta una estructura en estado sólido relacionada con la de CaF_2.
(b) $[C_3]^{4-}$, CO_2 y $[CN_2]^{2-}$ son especies isoelectrónicas.
(c) $Be(OH)_2$ es prácticamente insoluble en agua, pero es soluble en disoluciones acuosas que contienen un exceso de iones hidróxido.
(d) MgO se utiliza como material refractario.

11.19 Sugerir productos para las siguientes reacciones y escribir ecuaciones ajustadas para las mismas. Comentar las que son importantes en procesos químicos de fabricación.
(a) $CaH_2 + H_2O \rightarrow$
(b) $BeCl_2 + LiAlH_4 \rightarrow$
(c) $CaC_2 + H_2O \rightarrow$
(d) $BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
(e) $CaF_2 + H_2SO_4(conc) \rightarrow$
(f) $MgO + H_2O_2 \rightarrow$
(g) $MgCO_3 \xrightarrow{\Delta}$
(h) Mg en aire $\xrightarrow{\Delta}$

11.20 (a) Un metal del grupo 2, **M**, se disuelve en NH_3 líquido y puede aislarse el compuesto **A** de la disolución. **A** se descompone lentamente para dar **B** desprendiendo NH_3 y un gas **C**. El metal **M** da un ensayo a la llama rojo carmesí; a través de vidrio azul, la llama parece violeta pálido. Sugerir la identidad de **M**, **A**, **B** y **C**.

(b) El metal del grupo 2 **X** se encuentra en gran abundancia como carbonato. El metal **X** reacciona con agua fría formando el compuesto **D**, que es una base fuerte. Las disoluciones acuosas de **D** se utilizan en ensayos cualitativos para CO_2. **X** se combina con H_2 para dar un hidruro salino que se utiliza como agente desecante. Identificar **X** y **D**. Escribir ecuaciones para la reacción de **X** con H_2O y la del hidruro de **X** con H_2O. Explicar cómo se llevaría a cabo un ensayo cualitativo para CO_2 utilizando una disolución acuosa de **D**.

11.21 (a) Se puede obtener un complejo de coordinación 6 por cristalización de CaI_2 anhidro a partir de una disolución de THF a 253 K. Por el contrario, cuando cristaliza BaI_2 anhidro de THF a 253 K, se aísla un complejo de coordinación 7. Sugerir estructuras para los dos complejos y comentar la posible isomería y los factores que pueden favorecer un isómero particular en cada caso. Razonar por qué CaI_2 y BaI_2 forman complejos con THF con diferente número de coordinación.
(b) Decir cuáles de los siguientes compuestos son moderadamente solubles en agua, cuáles son solubles sin reaccionar y cuáles reaccionan con agua: $BaSO_4$, CaO, $MgCO_3$, $Mg(OH)_2$, SrH_2, $BeCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$, CaF_2, $BaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$. Para los compuestos que reaccionan con agua, ¿qué productos se forman?

Capítulo 12

Los elementos del grupo 13

TEMAS

- *Abundancia, extracción y usos*
- Propiedades físicas
- Los elementos
- Hidruros simples
- Haluros y haluros complejos
- Óxidos, oxoácidos, oxoaniones e hidróxidos
- *Compuestos que contienen nitrógeno*
- Del aluminio al talio: sales de oxoácidos y química en disolución acuosa
- Boruros metálicos
- Clusters de borano y carbaborano deficientes en electrones: introducción

1	2		13	14	15	16	17	18
H								He
Li	Be		**B**	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		**Al**	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca		**Ga**	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	bloque *d*	**In**	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		**Tl**	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

12.1 Introducción

Los elementos del grupo 13 (boro, aluminio, galio, indio y talio) muestran una gran variedad en sus propiedades: B es un no metal, Al es un metal pero exhibe muchas similitudes químicas con el B y los últimos elementos se comportan esencialmente como metales. La relación diagonal entre aluminio y berilio se ha estudiado en la Sección 11.10. Aunque el estado de oxidación M(III) es característico de los elementos del grupo 13, el estado M(I) se encuentra en todos los elementos excepto el B y para el Tl éste es el estado de oxidación más estable. El talio muestra semejanzas con elementos que no son del grupo 13 y puede compararse con los metales alcalinos, Ag, Hg y Pb, observación que llevó a Dumas a describirlo como el «ornitorrinco entre los elementos».

A diferencia de los últimos elementos, el B forma un gran número de los denominados compuestos clúster *deficientes en electrones*, cuyo enlace plantea problemas a la teoría de enlace de valencia; estos compuestos se introducen en la Sección 12.11.

12.2 Abundancia, extracción y usos

Abundancia

La abundancia relativa de los elementos del grupo 13 se muestra en la Figura 12.1. Las principales fuentes de boro son el *bórax*, $Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 8H_2O$ y la *kernita*, $Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 2H_2O$ cuyos extensos depósitos se explotan comercialmente en el desierto de Mojave, California. El aluminio es el metal más abundante de la corteza terrestre y se encuentra en los aluminosilicatos (*véase*) como *arcillas*, *micas* y *feldespatos*, en la *bauxita* (óxidos hidratados) y, en menor extensión, en la *criolita*, $Na_3[AlF_6]$. Galio, indio y talio se encuentran en trazas como sulfuros en diferentes minerales.

Extracción

Entre los elementos del grupo 13, el Al es el de mayor importancia comercial y sus usos superan los de todos los metales excepto el Fe; la Figura 12.2 muestra el espectacular aumento en la producción de Al en EEUU (el mayor productor del mundo) desde 1930. Su aislamiento a partir de minerales de aluminosilicato ampliamente disponibles es extraordinariamente difícil; bauxita y criolita son las principales menas y ambas se consumen en el proceso de extracción. La bauxita impura es una mezcla de óxidos (las impurezas incluyen Fe_2O_3, SiO_2 y TiO_2) y se

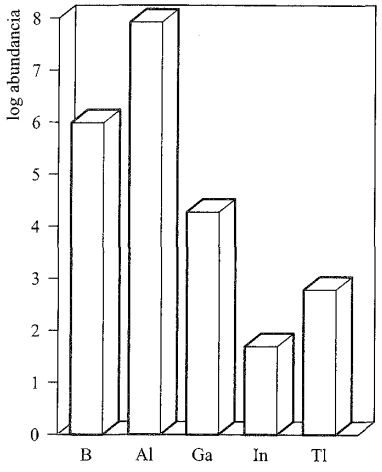


Fig. 12.1 Abundancia relativa de los elementos del grupo 13 en la corteza terrestre. Los datos se representan en escala logarítmica. Las unidades de abundancia son partes por millardo; 1 millardo = 10^9.

purifica mediante el proceso Bayer. Después de la adición de la mena impura a una disolución acuosa caliente de NaOH a presión (que causa la separación de Fe_2O_3), la disolución se siembra con $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ y se enfría o se trata con una corriente de CO_2 para precipitar α-$Al(OH)_3$ cristalino. El Al_2O_3 anhidro (*alúmina*) se obtiene por calentamiento. La electrólisis de Al_2O_3 fundido da Al en el cátodo, pero el punto de fusión (2345 K) es elevado y resulta más práctico y económico utilizar una mezcla de criolita y alúmina como electrolito, con una temperatura de operación para el fundido de 1220 K. La extracción es cara por la energía eléctrica requerida y la producción de Al se asocia con frecuencia a centrales hidroeléctricas.

Las primeras etapas en la extracción del boro a partir de bórax son su conversión en ácido bórico (Ecuación 12.1) y después en óxido (Ecuación 12.2).

$$Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O + H_2SO_4 \rightarrow 4B(OH)_3 + Na_2SO_4 + 5H_2O \qquad (12.1)$$

$$2B(OH)_3 \xrightarrow{\Delta} B_2O_3 + 3H_2O \qquad (12.2)$$

El boro de baja pureza se obtiene por reducción del óxido con Mg, seguido de lavado del producto con álcali, ácido clorhídrico y a continuación ácido fluorhídrico. El producto es un sólido negro, muy duro, de baja conductividad eléctrica que es inerte frente a la mayor parte de los ácidos, pero es atacado lentamente por HNO_3 concentrado o álcali fundido. El boro puro se prepara por reducción en fase vapor de BBr_3 con H_2 o por pirolisis de B_2H_6 o BI_3. Pueden obtenerse al menos cuatro alótropos en diferentes condiciones pero las transiciones entre ellos son muy lentas. Para una discusión sobre la producción de fibras de boro, *véase* Sección 14.11.

El aumento en la producción mundial de Ga en la última parte del siglo veinte (Figura 12.3) coincide con un aumento en la demanda de arseniuro de galio (GaAs) para componentes de equipos electrónicos. La principal fuente de Ga es la *bauxita* impura, en la cual el Ga está asociado con el Al. El Ga también se obtiene a partir de residuos de la industria del procesado del Zn. El desarrollo de la industria electrónica ha conducido también a un aumento significativo en la demanda de indio. El indio se encuentra en la mena de sulfuro de zinc *esfarelita* (también llamada *blenda de zinc*, *véase* Figura 12.3) donde, al ser de tamaño similar al Zn, sustituye algunos de los Zn. La extracción del zinc a partir de ZnS (*véase* Sección 22.4) proporciona, por consiguiente, indio como subproducto. El reciclado de In se está ha-

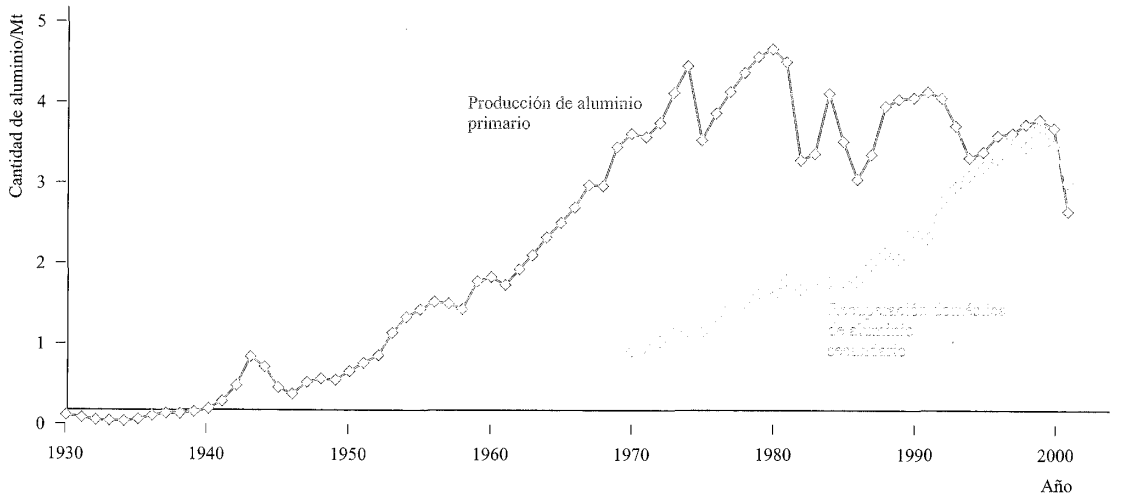


Fig. 12.2 La producción de aluminio primario en EEUU entre 1930 y 2001 ha aumentado de manera espectacular; la contribución que el aluminio reciclado ha hecho al mercado se hizo cada vez más importante en la última parte del siglo veinte y compite con la producción primaria. El término «aluminio secundario» se refiere al metal recuperado a partir de chatarras y recortes; la producción total es la suma de las fuentes primarias y secundarias. [Datos: US Geological Survey.]

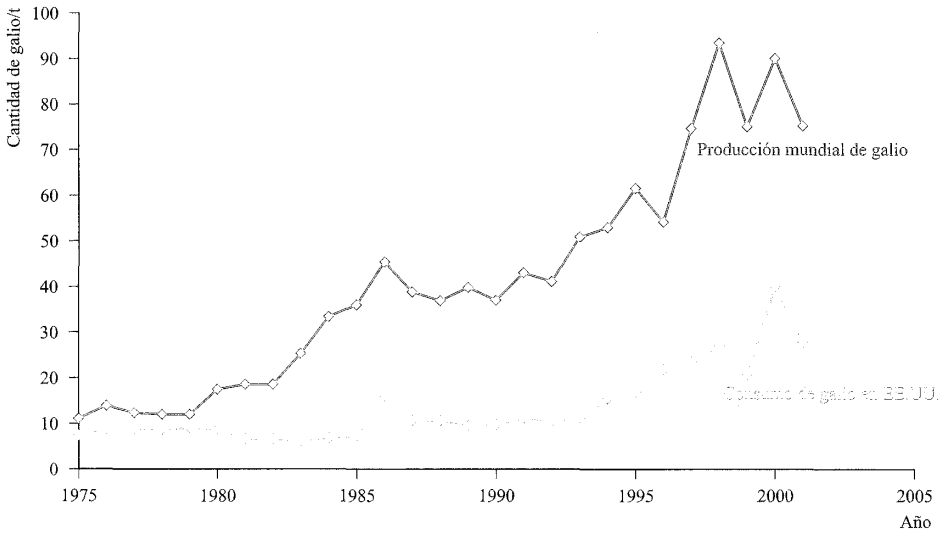
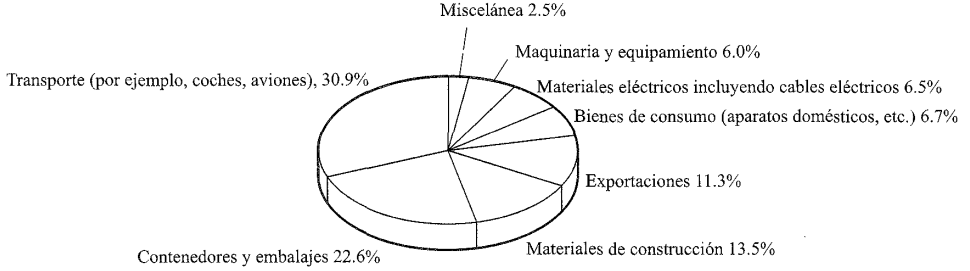


Fig. 12.3 Producción mundial y consumo de galio en EEUU entre 1975 y 2001. [Datos: US Geological Survey.]

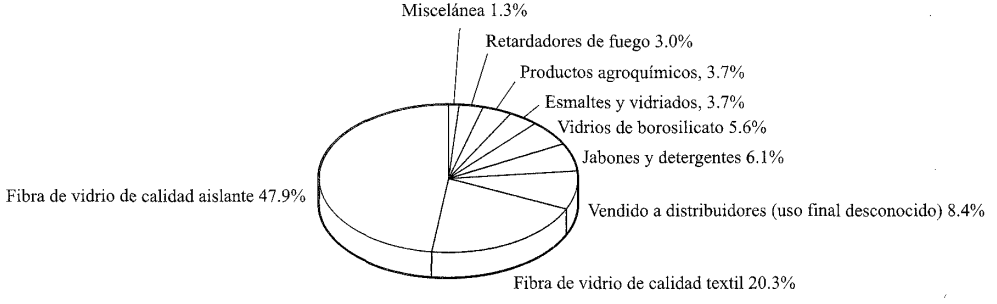
ciendo importante, es especial en lugares donde las reservas naturales de ZnS son bajas, por ejemplo en Japón. El talio se obtiene como subproducto en la fundición de las menas de Cu, Zn y Pb, aunque la demanda del elemento es baja (*véase* a continuación).

Principales usos de los elementos del grupo 13 y sus compuestos

Las amplias aplicaciones del Al se resumen en la Figura 12.4a; su resistencia puede aumentarse por aleación con Cu o Mg. El



(a)



(b)

Fig. 12.4 (a) Usos del aluminio en EEUU en 2001; EEUU es el mayor productor mundial del metal y, en 1990, la cuarta parte del fabricado se exportó. (b) Usos del boro en EEUU en 2001; los datos se dan en toneladas de contenido de óxido de boro. [Datos: US Geological Survey.]

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 12.1 Bórax y ácido bórico: toxicidad y esencialidad

El boro es un nutriente traza esencial para las plantas. Aunque su función exacta no se ha establecido todavía, la falta de boro afecta al crecimiento de la planta y en suelos pobres en boro los rendimientos de la cosecha disminuyen. Una aplicación importante del bórax es en los fertilizantes de borato. Por el contrario, la toxicidad del ácido bórico y del bórax para la vida animal es suficiente para su utilización como insecticidas, por ejemplo en el control de hormigas y cucarachas. El bórax se utiliza también como fungicida; actúa impidiendo la formación de esporas de hongos. El nivel de toxicidad del bórax es relativamente bajo, pero es motivo de preocupación; por ejemplo, en tiempos, se utilizaba bórax y miel para aliviar el dolor de la dentición en los niños, pero ya no se recomienda su uso.

óxido de aluminio (*véase*) tiene muchos usos importantes. El *corindón* (alúmina α) y el *esmeril* (corindón mezclado con los óxidos de hierro *magnetita* y *hematites*) son extraordinariamente duros y se utilizan como abrasivos; el diamante es el único mineral natural más duro que el corindón. Las piedras preciosas rubí, zafiro, topacio oriental, amatista oriental y esmeralda oriental son el resultado de la presencia de trazas de sales metálicas en el Al_2O_3, por ejemplo el Cr(III) produce el color rojo del rubí. Pueden fabricarse cristales artificiales a partir de bauxita en hornos y los rubíes artificiales son componentes importantes de los láseres. La forma γ del Al_2O_3 se utiliza como catalizador y como fase estacionaria en cromatografía. Las fibras de Al_2O_3 se describen en la Sección 27.7.

Los dos boratos más importantes comercialmente son $Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 8H_2O$ (*bórax*) y $Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 2H_2O$ (*kernita*). La Figura 12.4b ilustra las aplicaciones del boro (en términos de uso del óxido de boro). El vidrio de borosilicato tiene un índice de refracción alto y es adecuado para lentes ópticas. El bórax ha sido utilizado para vidriados en alfarería durante muchos siglos y todavía se utiliza en la industria cerámica. La reacción entre bórax fundido y óxidos metálicos es la base para la utilización de bórax como fundente en soldadura; cuando los metales se funden juntos, los recubrimientos de óxidos metálicos deben ser eliminados para asegurar un buen contacto metal-metal en el punto de fusión. El ácido bórico, $B(OH)_3$, se utiliza a gran escala en la industria del vidrio, como retardador de llama (Cuadro 16.1), como componente de disoluciones tampón y también es un agente antibacteriano. El uso de B_2O_3 en la industria del vidrio se describe en el Cuadro 12.5. El boro elemental se utiliza en la producción de aceros resistentes al impacto y (debido a que ^{10}B tiene una elevada sección eficaz para la captura de neutrones) en barras de control para reactores nucleares. El B amorfo se utiliza en pirotecnia dando un color verde característico cuando se quema.

Los fosfuros, arseniuros y antimoniuros de galio e indio tienen importantes aplicaciones en la industria de los semiconductores (*véanse* y ; y). Se utilizan como materiales para transistores y en diodos emisores de luz (LED), por ejemplo, para calculadoras de bolsillo; el color de la luz emitida depende del espacio interbandas. La Figura 12.3 muestra que, en 2001, EEUU utilizó un 37% de la producción mundial de galio. Casi toda esa cantidad fue utilizada en forma de GaAs: el 34% fue para LED, diodos láser, fotodetectores y células solares, mientras que el 65% se aplicó en circuitos integrados, por ejemplo en ordenadores de alto rendimiento. (Otros usos, entre ellos investigación y desarrollo, dan cuenta del 1% restante.) Los mercados relacionados con la industria electrónica son susceptibles de fluctuaciones según la economía local o mundial. Esto es evidente en la Figura 12.3 donde la disminución en la demanda de galio (especialmente GaAs) en EEUU entre 2000 y 2001 puede atribuirse a la caída en las ventas de teléfonos móviles. El mayor uso del indio es en recubrimientos de lámina delgada, por ejemplo, visualizadores de cristal líquido y lámparas electroluminiscentes; en 2002, estas aplicaciones sumaron el 45% del indio utilizado en EEUU. El indio también se utiliza en soldaduras sin plomo, en semiconductores, para cierres entre vidrio, cerámica y metales (porque el indio tienen la capacidad de unirse a materiales que no se humedecen) y en la fabricación de espejos especiales que reducen el deslumbramiento de los faros. Los usos del óxido de indio y estaño (ITO) se destacan en el Cuadro 12.7.

El sulfato de talio se utilizaba para matar hormigas y ratas pero actualmente se reconocen los niveles de toxicidad sumamente elevados de los compuestos de Tl, de ahí que todas las especies que contienen Tl deban tratarse con precaución. La producción mundial de talio (15 000 kg en 2001) es mucho menor que la de galio (Figura 12.3) e indio. Usos importantes del Tl son materiales semiconductores en rectificadores de selenio, cristales de NaI y NaCl activados con Tl en detectores de radiación γ y en detección de radiación IR y equipos de transmisión. El isótopo radiactivo ^{201}Tl ($t_{\frac{1}{2}}$ = 12.2 d) se utiliza en imagen cardiovascular.

12.3 Propiedades físicas

La Tabla 12.1 recoge propiedades físicas seleccionadas de los elementos del grupo 13. A pesar de la discusión que sigue sobre energía de ionización, no hay pruebas de la formación de iones libres M^{3+} en compuestos de los elementos del grupo 13 en condiciones normales aparte, tal vez, de algunos trifluoruros.

Configuraciones electrónicas y estados de oxidación

Aunque los elementos tienen una configuración electrónica ns^2np^1 y una diferencia entre EI_1 y EI_2 mayor que entre EI_2 y

Tabla 12.1 Algunas propiedades físicas de los elementos del grupo 13, M y sus iones.

Propiedad	B	Al	Ga	In	Tl
Número atómico	5	13	31	49	81
Configuración electrónica en el estado fundamental	$[He]2s^2 2p^1$	$[Ne]3s^2 3p^1$	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^1$	$[Kr]4d^{10}5s^2 p^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^1$
Entalpía de atomización, $\Delta_a H°$ (298 K)/kJ mol^{-1}	582	330	277	243	182
Punto de fusión, pf/K	2453‡	933	303	430	576.5
Punto de ebullición, pe/K	4273	2792	2477	2355	1730
Entalpía de fusión estándar, $\Delta_{fus}H°$ (pf)/kJ mol^{-1}	50.2	10.7	5.6	3.3	4.1
Primera energía de ionización, EI_1/kJ mol^{-1}	800.6	577.5	578.8	558.3	589.4
Segunda energía de ionización, EI_2/kJ mol^{-1}	2427	1817	1979	1821	1971
Tercera energía de ionización, EI_3/kJ mol^{-1}	3660	2745	2963	2704	2878
Cuarta energía de ionización, EI_4/kJ mol^{-1}	25 030	11 580	6200	5200	4900
Radio metálico, r_{metal}/pm*	—	143	153	167	171
Radio covalente, r_{cov}/pm	88	130	122	150	155
Radio iónico, r_{ion}/pm**	—	54 (Al^{3+})	62 (Ga^{3+})	80 (In^{3+})	89 (Tl^{3+}) 159 (Tl^{+})
Potencial de reducción estándar, $E°$ (M^{3+}/M)/V	—	−1.66	−0.55	−0.34	+0.72
Potencial de reducción estándar, $E°$ (M^{+}/M)/V	—	—	−0.2	−0.14	−0.34
Núcleos activos en RMN (% abundancia, espín nuclear)	^{10}B (19.6, $I=3$) ^{11}B (80.4, $I=\frac{3}{2}$)	^{27}Al (100, $I=\frac{5}{2}$)	^{69}Ga (60.4, $I=\frac{3}{2}$) ^{70}Ga (39.6, $I=\frac{3}{2}$)	^{113}In (4.3, $I=\frac{9}{2}$)	^{203}Tl (29.5, $I=\frac{1}{2}$) ^{205}Tl (70.5, $I=\frac{1}{2}$)

‡ Para boro β-romboédrico.
* Solo los valores para Al, In y Tl (cuyas estructuras son de empaquetamiento compacto) son estrictamente comparables; *véase* texto ( ) para Ga.
** No hay pruebas de la existencia de boro catiónico simple en condiciones químicas; los valores de r_{ion} para M^{3+} se refieren a coordinación 6; para Tl^+, r_{ion} se refiere a coordinación 8.

EI_3 (es decir, comparando la eliminación de un electrón p con la de uno s), la relación entre la estructura electrónica de los elementos del grupo 13 y la de los gases nobles precedentes es más compleja que para los elementos de los grupos 1 y 2, estudiados en los Capítulos 10 y 11. Para Ga e In la estructura electrónica de la especie formada después de eliminar tres electrones de valencia es $[Ar]3d^{10}$ y $[Kr]4d^{10}$, respectivamente, mientras que para Tl la especie correspondiente tiene una configuración $[Xe]4f^{14}5d^{10}$. Así, mientras para B y Al el valor de EI_4 (Tabla 12.1) se refiere a la eliminación de un electrón a partir de una configuración de gas noble, éste no es el caso para los tres últimos elementos; la diferencia entre EI_3 y EI_4 no es ni con mucho tan grande para Ga, In y Tl como para B y Al. Al bajar en el grupo 13, las discontinuidades observadas en los valores de EI_2 y EI_3 y las diferencias entre ellas (Tabla 12.1), surgen porque los electrones d y f (que tienen un bajo poder de apantallamiento, *véase*) no pueden compensar el aumento de la carga nuclear. Este fracaso también se refleja en la diferencia relativamente pequeña en los valores de r_{ion} para Al^{3+} y Ga^{3+}. Para el Tl también están implicados los *efectos relativistas* (*véase*).

Al descender en el grupo 13, la tendencia en EI_2 y EI_3 muestra un *aumento* en Ga y Tl (Tabla 12.1) y esto conduce a un marcado aumento en la estabilidad del estado de oxidación +1 para estos elementos. En el caso de Tl (del cual el único trihaluro parecido a una sal es TlF_3), esto se denomina *efecto termodinámico del par inerte* 6*s* (*véase*), llamado así para distinguirlo del *efecto estereoquímico del par inerte* 6*s* mencionado en la . Efectos análogos se ven en Pb (grupo 14) y Bi (grupo 15), para los cuales los estados de oxidación más estables son +2 y +3, respectivamente y no +4 y +5. La inclusión en la Tabla 12.1 de valores de $E°$ para los pares redox M^{3+}/M y M^{+}/M de los últimos elementos del grupo 13, refleja la variable accesibilidad del estado M^+ en el grupo.

Aunque un estado de oxidación +3 (y para Ga y Tl, +1) es característico de un elemento del grupo 13, la mayor parte de los elementos del grupo 13 también forman compuestos en los cuales se sugiere un estado de oxidación *formal* de +2, por ejemplo B_2Cl_4 y $GaCl_2$. Sin embargo, se necesita precaución. En B_2Cl_4, el estado de oxidación +2 se origina por la presencia de un enlace B–B y $GaCl_2$ es la especie con estado de oxidación mixto $Ga[GaCl_4]$.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 12.2 Efectos relativistas

Entre muchas generalizaciones acerca de los elementos más pesados hay dos que dependen de la teoría cuántica para su explicación:

- la energía de ionización de los electrones 6*s* es anormalmente elevada conduciendo a la notable estabilización de Hg(0), Tl(I), Pb(II) y Bi(III) comparado con Cd(0), In(I), Sn(II) y Sb(III);
- mientras que las energías de enlace por lo general disminuyen al bajar en un grupo de elementos del bloque *p*, con frecuencia aumentan al bajar en un grupo de metales del bloque *d*, tanto en los propios elementos como en sus compuestos.

Estas observaciones pueden explicarse (aunque a menudo distan mucho de ser sencillas) si se combina la teoría de la relatividad de Einstein con la mecánica cuántica, en cuyo caso se atribuyen a *efectos relativistas*. Nos centraremos en generalizaciones *químicas*.

Según la teoría de la relatividad, la masa m de una partícula aumenta a partir de su masa en reposo m_0 cuando su velocidad v se acerca a la velocidad de la luz, c, y m viene dada entonces por la ecuación:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

Para un sistema de un electrón, el modelo de Bohr del átomo (que, a pesar de sus deficiencias, da el valor correcto para la energía de ionización) conduce a la velocidad del electrón, expresada por la ecuación:

$$v = \frac{Ze^2}{2\varepsilon_0 nh}$$

donde Z = número atómico, e = carga del electrón, ε_0 = permitividad del vacío, h = constante de Planck.

Para $n = 1$ y $Z = 1$, v es solo $\approx \left(\frac{1}{137}\right) c$, pero para $Z = 80$, $\frac{v}{c}$ se hace ≈ 0.58, conduciendo a $m \approx 1.2\, m_0$. Como el radio de la órbita de Bohr viene dado por la ecuación:

$$r = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 mv^2}$$

el aumento de m tiene como resultado aproximadamente un 20% de contracción del radio del orbital 1*s* ($n = 1$); esto se denomina *contracción relativista*. Otros orbitales *s* están afectados de manera análoga y, como consecuencia, cuando Z es elevado los orbitales *s* han disminuido el solapamiento con los orbitales de otros átomos. Un tratamiento detallado muestra que los orbitales *p* (que tienen una densidad electrónica baja cerca del núcleo) están menos afectados. Por otra parte, los orbitales *d* (que están apantallados de forma más efectiva de la carga nuclear por los orbitales *s* y *p* contraídos) experimentan una *expansión relativista*; un argumento similar se aplica a los orbitales *f*. La contracción relativista de los orbitales *s* significa que para un átomo de elevado número atómico, hay una energía extra de atracción entre los electrones *s* y el núcleo. Esto se pone de manifiesto en las energías de ionización más elevadas para los electrones 6*s* que contribuye al *efecto termodinámico del par inerte* 6*s* que se detalla más en el **Cuadro 12.3**.

Ejemplo resuelto 12.1 Termoquímica de TlF y TlF_3

Los cambios de entalpía para la formación de TlF y TlF_3 cristalinos a partir de sus iones componentes en fase gas son -645 y -5493 kJ mol^{-1}, respectivamente. Utilizar los datos de los apéndices del libro para calcular el valor del cambio de entalpía para la reacción:

$$TlF(s) + F_2(g) \rightarrow TlF_3(s)$$

Siendo ΔH° el cambio de entalpía estándar para la reacción:

$$TlF(s) + F_2(g) \rightarrow TlF_3(s) \qquad \text{(i)}$$

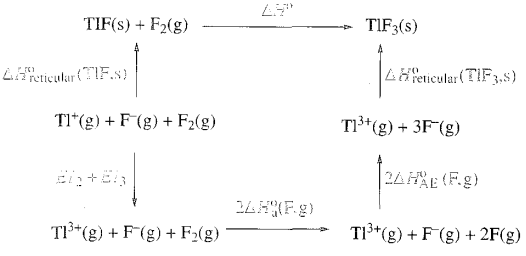
Se dan los cambios de entalpía ($\approx$energía de red) para TlF y TlF_3, es decir, para las reacciones:

$$Tl^+(g) + F^-(g) \rightarrow TlF(s) \qquad \text{(ii)}$$

$$Tl^{3+}(g) + 3F^-(g) \rightarrow TlF_3(s) \qquad \text{(iii)}$$

para las cuales la energía de red es *negativa*.

Se compone un ciclo termoquímico adecuado que relacione las ecuaciones (i), (ii) y (iii):



Aplicando la ley de Hess a este ciclo:

$$\Delta H^\circ_{\text{reticular}}(\text{TlF, s}) + \Delta H^\circ = EI_2 + EI_3 + 2\Delta H^\circ_a(\text{F, g}) + 2\Delta H^\circ_{AE}(\text{F, g}) + \Delta H^\circ_{\text{reticular}}(\text{TlF}_3\text{, s})$$

$$\Delta H^\circ = EI_2 + EI_3 + 2\Delta H^\circ_a(\text{F, g}) + 2\Delta H^\circ_{AE}(\text{F, g}) + \Delta H^\circ_{\text{reticular}}(\text{TlF}_3\text{, s}) - \Delta H^\circ_{\text{reticular}}(\text{TlF, s})$$

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 12.3 El efecto termodinámico del par inerte 6s

Vamos a limitar nuestra atención a la conversión de un haluro metálico MX_n en MX_{n+2}:

$$MX_n + X_2 \rightarrow MX_{n+2}$$

En el caso más sencillo posible, ambos haluros son sólidos iónicos y los cambios de energía involucrados son:

- absorción de la energía de red de MX_n;
- absorción de $EI_{(n+1)} + EI_{(n+2)}$ para convertir $M^{n+}(g)$ en $M^{(n+2)+}(g)$;
- liberación de la entalpía de formación de $2X^-(g)$ (que es casi constante para X = F, Cl, Br y I, *véanse* **Apéndices 9** y **10**;
- liberación de la energía de red de MX_{n+2}.

Para un determinado M, la diferencia entre la energía de red de X_n y MX_{n+2} es mayor para X = F, de manera que si se forma algún haluro salino MX_{n+2}, será el fluoruro. Este tratamiento probablemente es una buena representación de la conversión de TlF en TlF_3 y de PbF_2 en PbF_4.

Sin embargo, si los haluros son compuestos covalentes los cambios de energía de la conversión son bastante diferentes. En este caso, n veces la energía de enlace M–X en MX_n y 2 $\Delta_f H^\circ(X,g)$ tiene que ser absorbida, mientras que $(n + 2)$ veces la energía de enlace M–X en MX_{n+2} es liberada; $EI_{(n+1)} + EI_{(n+2)}$ no están implicadas. La cantidad más importante para determinar si la conversión es posible es la energía de enlace M–X en los dos haluros. Los limitados datos experimentales disponibles indican que ambos conjuntos de energías de enlace M–X disminuyen a lo largo de la serie F > Cl > Br > I y que la energía de enlace M–X es siempre mayor en MX_n que en MX_{n+2}. El resultado global es que la formación de MX_{n+2} es más probable para X = F. (El uso de energías de enlace relativas a átomos en el estado fundamental no es afortunada, pero es inevitable ya que rara vez se dispone de datos para átomos en el estado de valencia; en principio sería mejor considerar la energía de promoción para el cambio desde un estado de valencia de M a otro, seguido de un término que represente la energía liberada cuando cada estado de valencia de M forma enlaces M–X. Sin embargo, esto queda fuera del alcance de nuestra capacidad actual.)

La tercera posibilidad para la conversión de MX_n en MX_{n+2} y la más probable en la práctica, es que MX_n sea un sólido iónico y MX_{n+2} una molécula covalente. El problema ahora supone muchas más cantidades y es demasiado complicado para discutirlo aquí. Cambios representativos son las conversiones de TlCl en $TlCl_3$ y de $PbCl_2$ en $PbCl_4$.

Para terminar, debemos considerar el efecto de variar M al bajar en un grupo. En general, la energía de ionización (*véase* **Apéndice 8**) y la energía de red de los compuestos *disminuye* cuando los radios atómico e iónico (*véase* **Apéndice 6**) *aumentan*. Es en el caso en que hay realmente un *aumento* en la energía de ionización, como se observa para los electrones de valencia *s* de Tl, Pb y Bi, cuando se tiene la manifestación más clara del *efecto termodinámico del par inerte* 6*s*. Cuando está involucrada la formación de enlaces covalentes, todavía no es posible una discusión realmente satisfactoria de este efecto del par inerte, pero el intento de formular el problema puede ser, no obstante, un ejercicio gratificante.

Los valores de EI, ΔH°_a y ΔH°_{AE} se encuentran en los *Apéndices* 8, 10 y 9, respectivamente.

$$\Delta H^\circ = 1971 + 2878 + (2 \times 79) - (2 \times 328) - 5493 + 845$$
$$= -297 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ejercicio de autocomprobación

1. Para TlF(s), $\Delta_f H^\circ = -325$ kJ mol^{-1}. Utilizar este valor y ΔH° para la reacción (i) en el ejemplo resuelto para determinar el valor de $\Delta_f H^\circ(TlF_3,s)$.

[*Respuesta* -622 kJ mol^{-1}]

2. Explicar por qué $\Delta_f H^\circ_m(F,g)$ tiene valor negativo (-326 kJ mol^{-1}) mientras que EI_1, EI_2 y EI_3 para Tl son positivos (589, 1971 y 2878 kJ mol^{-1}, respectivamente).

[*Respuesta véase* Sección 1.10]

Núcleos activos en RMN

Todos los elementos del grupo 13 poseen al menos un isótopo activo en RMN (Tabla 12.1). En particular, se utiliza de rutina la espectroscopía ^{11}B-RMN para la caracterización de compuestos de B (por ejemplo, Figura 2.10). El núcleo ^{205}Tl se observa fácilmente y, como Tl^+ se comporta de manera análoga a Na^+ y K^+, la sustitución de estos iones metálicos del grupo 1 por Tl^+ permite utilizar la espectroscopía ^{205}Tl-RMN para investigar sistemas biológicos que contienen Na o K.

12.4 Los elementos

Aspecto

El boro impuro (amorfo) es un polvo marrón, pero el elemento puro forma cristales brillantes de color gris plateado. Sus propiedades, entre ellas el elevado punto de fusión y la baja conductividad eléctrica, hacen del B un importante material refractario (*véase*). El aluminio es un metal duro de color blanco. Termodinámicamente, debería reaccionar con el aire y el agua pero es resistente debido a la formación de una capa de óxido de 10^{-6} a 10^{-4} mm de espesor. Una capa más gruesa de Al_2O_3 puede obtenerse haciendo que el Al sea el ánodo en la electrólisis del H_2SO_4; el resultado es el *aluminio anodizado* que

absorbe tintes y pigmentos para producir un acabado resistente y decorativo. El galio es un metal de color plata con un intervalo líquido especialmente amplio (303-2477 K). Indio y talio son metales blandos y el In tiene la extraña propiedad de emitir un «grito» de tono alto cuando el metal se dobla.

Estructura de los elementos

La estructura de los *metales* del grupo 13 se describió en la Sección 5.3 y la Tabla 5.2. El primer «alótropo» del boro del que se tuvieron datos fue la forma α-tetragonal, pero ésta ha sido reformulada como un carburo o un nitruro, $B_{50}C_2$ o $B_{50}N_2$, siendo la presencia de C o N resultado de las condiciones de síntesis. Esta fase de carburo *no* es la misma que la del carburo de boro B_4C (formulado más correctamente como $B_{13}C_2$) que tiene una estructura relacionada con la del B β-romboédrico. El estado estándar del B es la forma α-romboédrica, pero la estructura del B a-romboédrico supone un punto de partida más sencillo en la discusión. Los dos alótropos, α- y β-romboédrico contienen unidades B_{12} icosaédricas (Figuras 12.5 y 12.6a); el enlace en el B elemental es covalente y, dentro de cada unidad B_{12} está deslo-

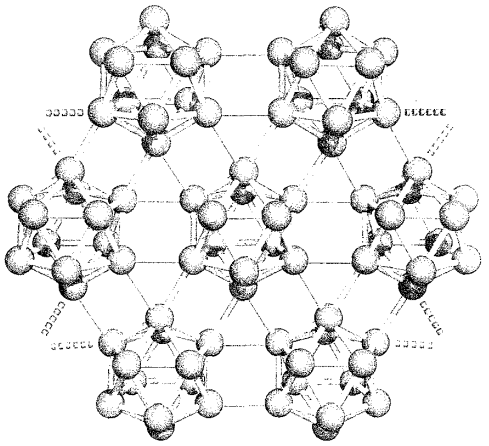
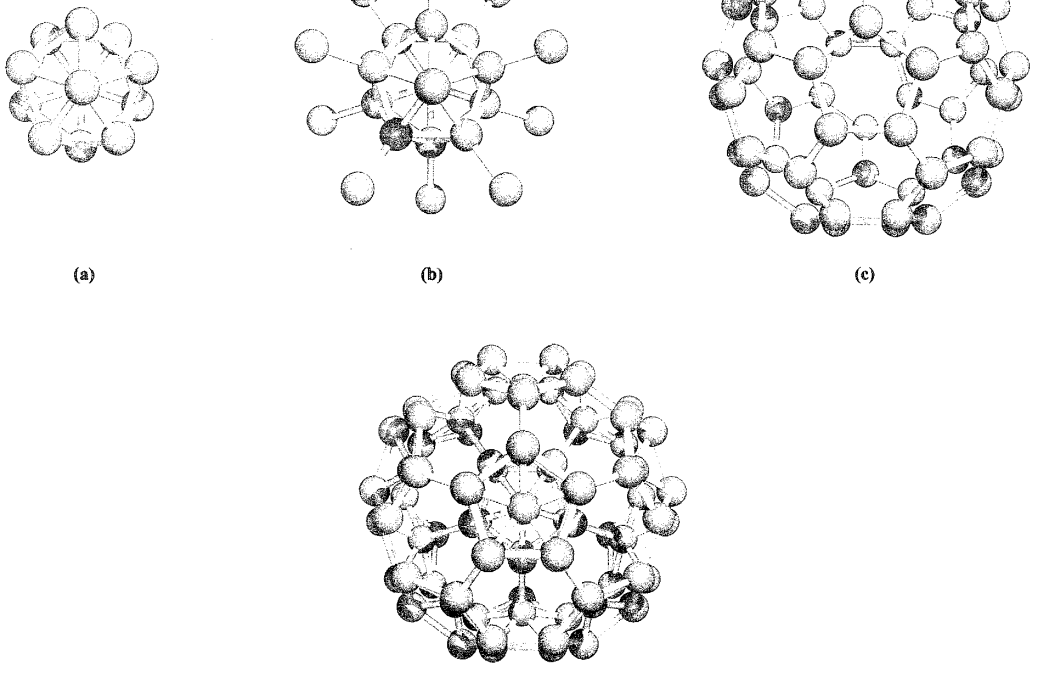


Fig. 12.5 Parte de una capa de la red infinita del boro a-romboédrico, mostrando los bloques de construcción B_{12} icosaédricos que están unidos por enlace covalente para dar una red infinita rígida.



(a) (b) (c) (d)

Fig. 12.6 Construcción de la unidad B_{84}, principal bloque de construcción de la red infinita del boro β-romboédrico. (a) En el centro de la unidad hay un icosaedro B_{12} y (b) a cada uno de estos doce, se une por enlace covalente otro átomo de boro. (c) Una jaula B_{60} es la «piel» exterior de la unidad B_{84}. (d) La unidad B_{84} final puede describirse en términos de subunidades $(B_{12})(B_{12})(B_{60})$ unidas por enlace covalente.

calizado. Volveremos a la descripción del enlace en compuestos clúster de boro en la Sección 12.11, pero por ahora observemos que la conectividad de cada átomo de B en las Figuras 12.5 y 12.6 excede el número de electrones de valencia disponibles por cada B.

El boro α-romboédrico consiste en icosaedros B_{12} unidos mediante enlace covalente por enlaces B-B para formar una red infinita. Una representación fácilmente interpretable de la red es considerar cada icosaedro como una esfera aproximada y la estructura global como una disposición ccp de icosaedros B_{12}, una de cuyas capas se muestra en la Figura 12.5. Sin embargo, hay que señalar que se trata de una red covalente infinita, bien diferenciada de las redes metálicas de empaquetamiento compacto descritas en el Capítulo 5.

La estructura del B β-romboédrico consiste en unidades B_{84}, conectadas por unidades B_{10}. Cada unidad B_{84} se visualiza de forma conveniente en términos de las subunidades mostradas en la Figura 12.6; su interrelación se describe en la leyenda de la figura, pero un punto interesante a señalar es la relación estructural entre la subunidad B_{60} mostrada en la Figura 12.6c y el fullereno C_{60} (Figura 13.5). Las redes covalentes del B α- y β-romboédrico son las dos extraordinariamente rígidas, haciendo que el B cristalino sea muy duro y con un elevado punto de fusión (2453 K para el B β-romboédrico).

Reactividad

El boro es inerte en condiciones normales excepto para el ataque por F_2. A temperaturas elevadas reacciona con la mayor parte de los no metales (las excepciones incluyen H_2), la mayor parte de los metales y con NH_3; la formación de boruros metálicos (*véase*) y nitruros de boro (*véase*) es de especial importancia.

La reactividad de los elementos más pesados del grupo 13 contrasta con la del primer miembro del grupo. El aluminio se oxida rápidamente al aire (*véase* más arriba); se disuelve en ácidos minerales diluidos (por ejemplo Reacción 12.3) pero es pasivado por HNO_3 concentrado. El aluminio reacciona con NaOH o KOH acuoso desprendiendo H_2 (Ecuación 12.4).

$$Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al(SO_4)_3 + 3H_2 \qquad (12.3)$$

$$2Al + 2MOH + 6H_2O \rightarrow 2M[Al(OH)_4] + 3H_2 \quad (M = Na, K) \qquad (12.4)$$

Las reacciones del Al con halógenos a temperatura ambiente o con N_2 al calentar, dan los haluros o el nitruro de Al(III). El aluminio se utiliza a menudo para reducir óxidos metálicos, por ejemplo en el *proceso termita* (Ecuación 12.5) que es muy exotérmico.

$$2Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe \qquad (12.5)$$

Galio, indio y talio se disuelven en la mayor parte de los ácidos para dar sales de Ga(III), In(III) o Tl(I), pero solo el Ga libera H_2 de álcali acuoso. Los tres metales reaccionan con halógenos a 298 K o justo por encima; los productos son del tipo MX_3 con excepción de las Reacciones 12.6 y 12.7.

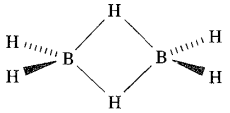
$$2Tl + 2Br_2 \rightarrow Tl[TlBr_4] \qquad (12.6)$$

$$3Tl + 2I_2 \rightarrow Tl_3I_4 \qquad (12.7)$$

12.5 Hidruros simples

Hidruros neutros

Con tres electrones de valencia, sería de esperar que los elementos del grupo 13 formasen un hidruro MH_3. Aunque se ha establecido la existencia de BH_3 en fase gas, su propensión a dimerizar implica que B_2H_6 (diborano(6), **12.1**) es, en la práctica, el hidruro más simple de boro.



(12.1)

Ya se ha discutido la estructura y el enlace de B_2H_6 (Secciones 9.7 y 4.7); conviene recordar la presencia de interacciones B–H–B 3c-2e (deslocalizadas, 3 centros, 2 electrones).[†] En el Ejemplo resuelto 12.2 se analizan los espectros ^{11}B- y ^{1}H-RMN del B_2H_6.

Ejemplo resuelto 12.2 Espectroscopia de RMN multinuclear: B_2H_6

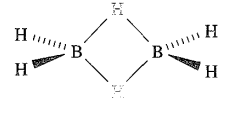
Predecir el espectro (a) ^{11}B- y (b) ^{1}H-RMN de B_2H_6. (c) ¿Qué se observaría en el espectro ^{11}B-RMN de B_2H_6 con desacoplamiento de protones? [^{1}H, 100%, $I = \frac{1}{2}$; ^{11}B, 80.4%, $I = \frac{3}{2}$]. Información necesaria:

- En el espectro ^{1}H-RMN puede ignorarse[‡], en primera aproximación, el acoplamiento con ^{10}B (*véase* Tabla 12.1).
- Una característica general en los espectros de RMN de los boranos es que:

$$J(^{11}B\text{–}{}^1H_{terminal}) > J(^{11}B\text{–}{}^1H_{puente})$$

- Se pueden ignorar los acoplamientos entre núcleos de boro no equivalentes.

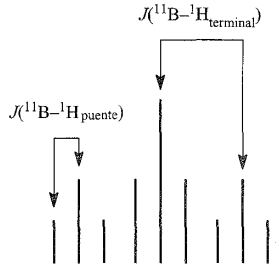
(a) En primer lugar, dibujar la estructura de B_2H_6; hay un ambiente de B y dos ambientes para el H:



Consideremos el espectro ^{11}B-RMN. Hay una señal pero cada núcleo de ^{11}B se acopla a dos núcleos ^{1}H terminales y a dos núcleos ^{1}H puente. La señal por tanto aparece como un triplete de tripletes:

[†] Para una visión histórica, *véase*: P. Laszlo (2000) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 39, p. 2071 – «Historia del diborano».

[‡] Para más detalles, *véase*: C. E. Housecroft (1994) *Boranes and Metallaboranes: Structure, Bonding and Reactivity*, 2nd edn, Ellis Horwood, Hemel Hempstead, Capítulo 3, and references cited therein.

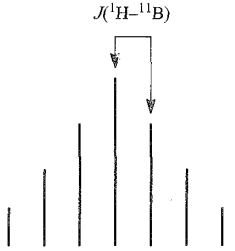


La naturaleza exacta del espectro observado depende de los valores reales de $J(^{11}B–^{1}H_{terminal})$ y $J(^{11}B–^{1}H_{puente})$.

(b) En el espectro ^{1}H-RMN, habrá dos señales con integral relativa 2 : 4 (H puente : H terminal).

Vamos a considerar primero la señal debida a los protones terminales. Para ^{11}B, $I = \frac{3}{2}$, lo que significa que hay cuatro estados de espín con valores $+\frac{3}{2}$, $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$ y $\frac{3}{2}$. Existe la *misma probabilidad* de que cada ^{1}H terminal «vea» el núcleo ^{11}B en cada uno de los cuatro estados de espín y esto da lugar a que la señal de ^{1}H se desdoble en cuatro líneas de la misma intensidad: un multiplete 1 : 1 : 1 : 1.

Ahora vamos a considerar los protones puente. Cada núcleo ^{1}H se acopla a *dos* núcleos ^{11}B y la señal será un multiplete 1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1 ya que los espines nucleares combinados de los dos núcleos ^{11}B pueden adoptar siete orientaciones, pero no con la misma probabilidad:



(c) El espectro ^{11}B-RMN con desacoplamiento de protones (denotado como espectro $^{11}B\{^{1}H\}$ RMN) exhibirá un singlete ya que todos los acoplamientos $^{11}B–^{1}H$ han sido eliminados (*véase* ,).

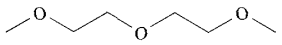
Ejercicios de autoevaluación

1. Consultar el diagrama espectral del apartado (a) anterior. (i) ¿Qué parte de la señal es el triplete debido al acoplamiento espín-espín $^{11}B–^{1}H_{terminal}$? (ii) Indicar en qué otro lugar del diagrama anterior podrían medirse valores de $J(^{11}B–^{1}H_{terminal})$ y $J(^{11}B–^{1}H_{puente})$.

2. Consultar el diagrama espectral del apartado (b) anterior. (i) Confirmar las intensidades 1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1 considerando el acoplamiento a un núcleo ^{11}B y añadiendo después el efecto del acoplamiento al segundo núcleo ^{11}B. (ii) ¿En qué otro lugar del espectro podrían medirse valores de $J(^{1}H–^{11}B)$?

3. El ion $[BH_4]^-$ tiene una estructura tetraédrica. Explicar por qué el espectro ^{1}H-RMN presenta un multiplete 1 : 1 : 1 : 1, mientras que el espectro ^{11}B-RMN muestra un quintuplete binomial. [*Respuesta* Consultar el caso 3 en la Sección 2.11]

No existe ningún análogo de Al de B_2H_6, aunque se ha aislado AlH_3 monomérico a temperatura baja en una matriz. En estado sólido, los datos de difracción de rayos X y de neutrones han demostrado que el hidruro de aluminio consiste en una red tridimensional en la cual cada centro de Al está en posición octaédrica y está implicado en seis interacciones Al–H–Al 3c-2e. El digaliano, Ga_2H_6, fue caracterizado completamente a principios de la década de 1990 y los datos de difracción de electrones muestran que su estructura es similar a la de B_2H_6 ($Ga–H_{term} = 152$ pm, $Ga–H_{puente} = 171$ pm, $Ga–H–Ga = 98°$). La existencia de hidruros binarios neutros de In y Tl no ha sido confirmada. Los hidruros de los elementos del grupo 13 son extraordinariamente sensibles al aire y a la humedad y su manejo requiere el uso de técnicas de alto vacío con equipamiento de vidrio.



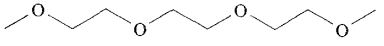
(12.2)

El diborano(6) es un reactivo importante en química orgánica de síntesis y un método conveniente de preparación es la Reacción 12.8. La estructura del *diglime*, utilizado como disolvente en la Reacción 12.8, se muestra en el diagrama **12.2**.

$$3Na[BH_4] + 4Et_2O \cdot BF_3 \xrightarrow{\text{diglime, 298 K}} 2B_2H_6 + 3Na[BF_4] + 4Et_2O \qquad (12.8)$$

Aunque esta reacción es un procedimiento estándar para la preparación de B_2H_6, no está exento de problemas. Por ejemplo, la temperatura de reacción debe ser cuidadosamente controlada porque la solubilidad de $Na[BH_4]$ en diglime varía de forma significativa con la temperatura. En segundo lugar, el disolvente no puede reciclarse con facilidad.† La Reacción 12.9, que utiliza un aducto de triglime (**12.3**) del BF_3 como precursor, produce B_2H_6 de manera cuantitativa y supone una mejora de la reacción tradicional 12.8. La Reacción 12.9 puede aplicarse a síntesis en gran escala y el disolvente, triglime, puede reciclarse. Puede utilizarse tetraglime en lugar de triglime en la Reacción 12.9.

$$3Na[BH_4] + 4(\mathbf{12.3}) \cdot BF_3 \xrightarrow{\text{triglime, 298 K}} 2B_2H_6 + 3Na[BF_4] + 4(\mathbf{12.3}) \qquad (12.9)$$



(12.3)

La Reacción 12.10 es la base de una síntesis industrial de B_2H_6.

$$2BF_3 + 6NaH \xrightarrow{450\ K} B_2H_6 + 6NaF \qquad (12.10)$$

El diborano(6) es un gas incoloro (pe 180.5 K) que se descompone rápidamente en agua (Ecuación 12.11). Como otros hidruros de boro (*véase*), B_2H_6 tiene un valor pequeño

† Para una discusión sobre estos problemas y las mejoras del método de reacción, *véase*: J. V. B. Kanth and H. C. Brown (2000) *Inorganic Chemistry*, vol. 39, p. 1795.

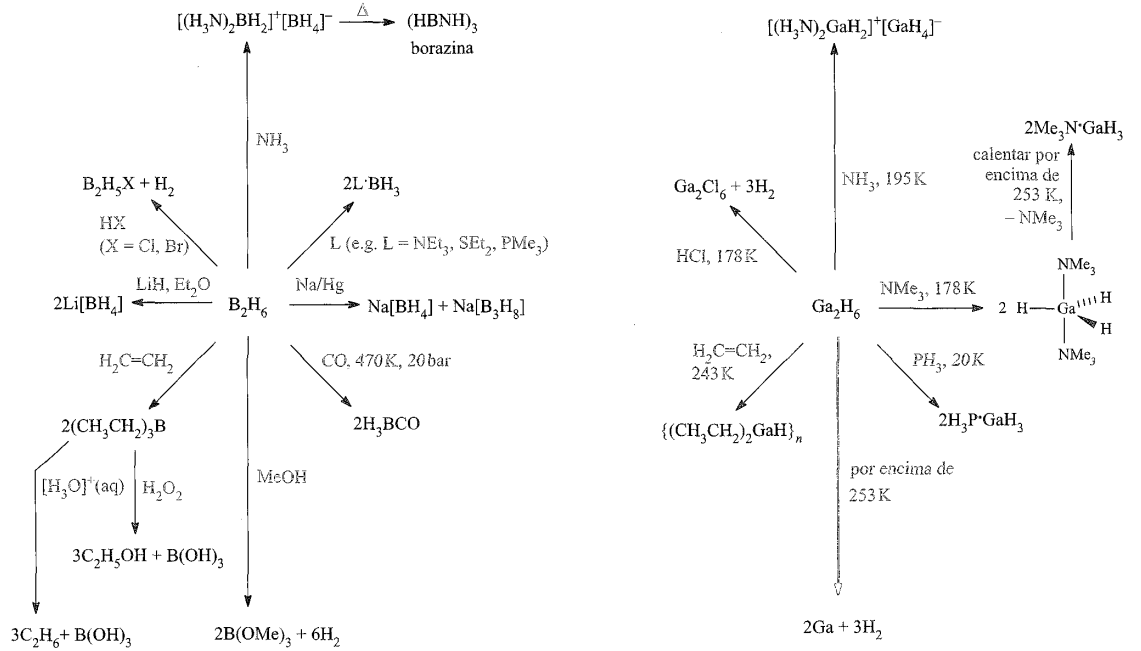


Fig. 12.7 Reacciones seleccionadas de B_2H_6 y Ga_2H_6; todas las reacciones de Ga_2H_6 deben llevarse a cabo a temperatura baja ya que descompone por encima de 253 K a galio y dihidrógeno. La borazina (parte superior izquierda del diagrama) se estudia más detalladamente en la Sección 12.8.

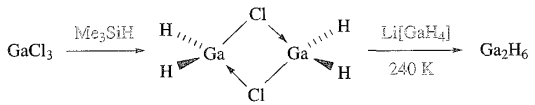
positivo de ΔH_f° ($+36$ kJ mol^{-1}); las mezclas con aire u O_2 son propensas a inflamarse o explotar (Reacción 12.12).

$$B_2H_6 + 6H_2O \rightarrow 2B(OH)_3 + 6H_2 \qquad (12.11)$$

$$B_2H_6 + 3O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$$

$$\Delta H_f^\circ = -2138 \text{ kJ por mol de } B_2H_6 \qquad (12.12)$$

El digaliano, Ga_2H_6, se prepara por la Reacción 12.13; el producto condensa a baja temperatura como un sólido blanco (pf 223 K) pero descompone por encima de 253 K.

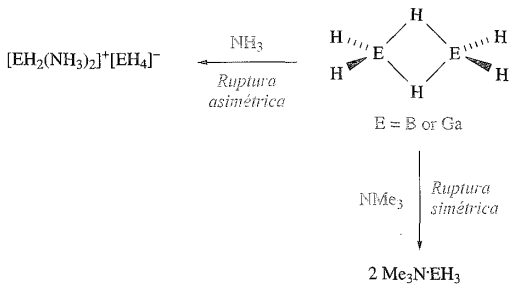


(12.13)

La Figura 12.7 resume algunas reacciones de B_2H_6 y Ga_2H_6. Comparado con el B_2H_6, muy estudiado, Ga_2H_6 solo recientemente ha recibido atención y no todos los tipos de reacción pueden compararse. Sin embargo, deben señalarse tres puntos:

- Ga_2H_6 es *diferente* a B_2H_6 en que Ga_2H_6 se descompone rápidamente en sus elementos constituyentes;
- Ga_2H_6 y B_2H_6 reaccionan ambos con HCl, pero en el caso del borano, se observa la sustitución de un H terminal por Cl, mientras que tanto los átomos de H terminales como puente pueden ser reemplazados en Ga_2H_6.
- Ga_2H_6 es *semejante* a B_2H_6 en que reacciona con bases de Lewis.

Esta última clase de reacción está bien documentada y los ejemplos de la Figura 12.7 ilustran dos tipos de reacciones en las que las exigencias estéricas de la base de Lewis son un factor importante que determina el camino predominante. Por ejemplo, dos moléculas de NH_3 pueden atacar el *mismo* centro de B o Ga, dando como resultado una *ruptura asimétrica* de la molécula E_2H_6; por el contrario, las reacciones con bases de Lewis más impedidas estéricamente suelen provocar una *ruptura simétrica* (Ecuación 12.14).



(12.14)

El galoborano $GaBH_6$ puede prepararse por reacción de $H_2Ga(\mu\text{-}Cl)_2GaH_2$ (*véase*) con $Li[BH_4]$ a 250 K en ausencia de aire y humedad. En fase gas, $GaBH_6$ tiene una estructura molecular (**12.4**) análoga a las de B_2H_6 y Ga_2H_6.

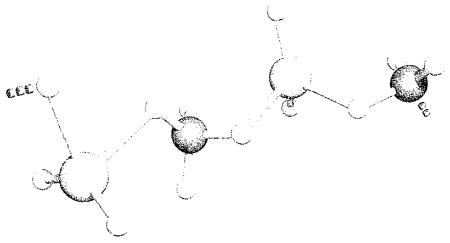
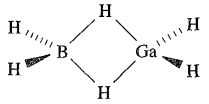


Fig. 12.8 Parte de una cadena de la estructura polimérica de $GaBH_6$ cristalino (difracción de rayos X a 110 K) [A. J. Downs *et al.* (2001) *Inorg. Chem.*, vol. 40, p. 3484]. Código de colores: B, azul; Ga, amarillo; H, blanco.

Sin embargo, en estado sólido forma cadenas helicoidales (Figura 12.8).



(12.4)

$GaBH_6$ descompone a 343 K (Ecuación 12.15) y reacciona con NH_3 experimentando una ruptura asimétrica (Ecuación 12.16). Aunque esta reacción se lleva a cabo a baja temperatura, el producto es estable a 298 K. La ruptura simétrica tiene lugar cuando $GaBH_6$ reacciona con NMe_3 (Ecuación 12.17).

$$2GaBH_6 \xrightarrow{>343\ K} 2Ga + B_2H_6 + 3H_2 \qquad (12.15)$$

$$GaBH_6 + 2NH_3 \xrightarrow{195\ K} [H_2Ga(NH_3)_2]^+[BH_4]^- \qquad (12.16)$$

$$GaBH_6 + 2EMe_3 \rightarrow Me_3E \cdot GaH_3 + Me_3E \cdot BH_3 \quad (E = N \text{ o } P) \qquad (12.17)$$

A temperaturas bajas, $H_2Ga(\mu\text{-}Cl)_2GaH_2$ puede utilizarse como precursor de Ga_2H_6 y $GaBH_6$, pero la descomposición térmica de $H_2Ga(\mu\text{-}Cl)_2GaH_2$ (a vacío y a temperatura ambiente) conduce a un compuesto de valencia mixta $Ga^+[GaCl_3H]^-$. A temperaturas más elevadas, la descomposición tiene lugar según la Ecuación 12.18.

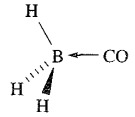
$$2H_2Ga(\mu\text{-}Cl)_2GaH_2 \rightarrow 2Ga + Ga^+[GaCl_4]^- + 4H_2 \qquad (12.18)$$

Muchas de las reacciones de B_2H_6 implican BH_3, no aislable, y se ha estimado un valor de 150 kJ mol^{-1} para la entalpía de disociación de B_2H_6 en $2BH_3$. Utilizando este valor, podemos comparar la fuerza como ácidos de Lewis de BH_3, trihaluros de boro (BX_3) y trialquilboro viendo que BH_3 se encuentra entre BX_3 y BMe_3 en su comportamiento frente a bases de Lewis sencillas como NMe_3. Sin embargo, solo el BH_3 forma aductos con CO y PF_3. Ambos, CO y PF_3, pueden actuar como dadores (utilizando un par de electrones solitario centrado en C o P, respectivamente) y como aceptores (utilizando orbitales antienlazantes vacíos en CO o PF_3, respectivamente) de electrones. La formación de $OC \cdot BH_3$ y $F_3P \cdot BH_3$ sugiere que BH_3 puede también actuar en ambos sentidos. El aceptar electrones se entiende fácilmente en términos de un orbital atómico vacío, es decir, el B tiene cuatro orbitales atómicos de valencia, pero solo tres se utilizan para el enlace en BH_3. La donación de electrones de BH_3 se atribuye a la *hiperconjugación* análoga a la propuesta para un grupo metilo en compuestos orgánicos.†

Ejemplo resuelto 12.3 Enlace en aductos $L \cdot BH_3$

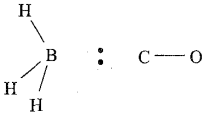
Describir cómo puede comportarse BH_3 como aceptor y dador de electrones en el aducto $OC \cdot BH_3$.

En primer lugar, considerar la estructura de $OC \cdot BH_3$:

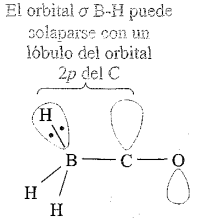


Los orbitales moleculares de CO se describieron en la Figura 1.28. El HOMO posee principalmente carácter de carbono; este OM está dirigido hacia fuera y es, en primera aproximación, un par solitario del átomo de C.

La molécula $OC \cdot BH_3$ contiene un átomo de B tetraédrico; un esquema de hibridación sp^3 es adecuado para el B. La formación de los tres enlaces σ B–H utiliza tres orbitales híbridos sp^3 y los tres electrones de valencia del B. Esto deja un orbital híbrido sp^3 vacío en el B que puede actuar como un aceptor de electrones. La aceptación de dos electrones completa el octeto alrededor del átomo de B:



El LUMO de CO es un orbital π^* (Figura 1.28). Este orbital puede actuar como aceptor de electrones. Los electrones pueden provenir de un enlace σ B–H (hiperconjugación):



El efecto dominante es la donación σ del CO al BH_3.

† Para una discusión sobre la hiperconjugación, *véase*: M. B. Smith and J. March (2000) *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, 5th edn, Wiley, New York.

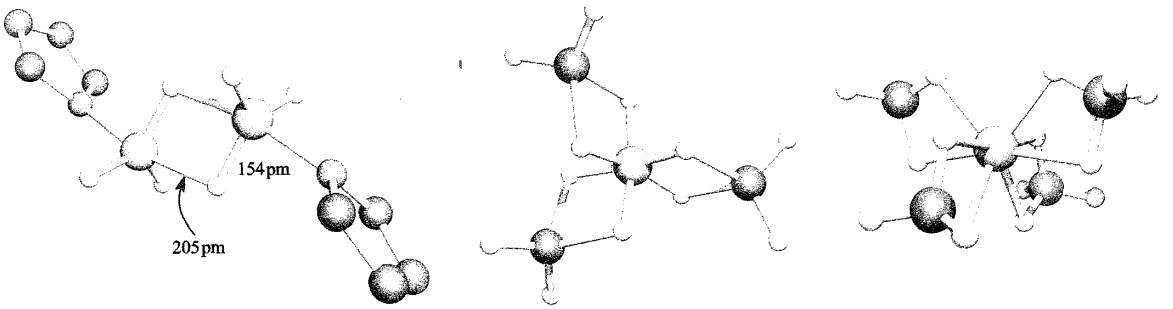
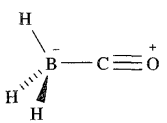


Fig. 12.9 (a) Estructura de $[Al_2H_6(THF)_2]$ (difracción de rayos X a 173 K); se han omitido los átomos de hidrógeno de los ligandos THF [I. B. Gorrell *et al.* (1993) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 189]. (b) Estructura de $[Al(BH_4)_3]$ deducida a partir de estudios espectroscópicos. (c) Estructura de $[Al(BH_4)_4]^-$ (difracción de rayos X) en la sal $[Ph_3MeP][Al(BH_4)_4]$ [D. Dou *et al.* (1994) *Inorg. Chem.*, vol. 33, p. 5443]. Código de colores: B, azul; Al, dorado; H, blanco; O, rojo; C, gris.

[*Nota*: Aunque apreciablemente menos importante que la donación σ, el grado de hiperconjugación no se comprende con claridad. *véase*: A. S. Goldman and K. Krogh-Jespersen (1996) *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, p. 12159.]

Ejercicios de autoevaluación

La estructura de $OC \cdot BH_3$ puede representarse como se indica a continuación; ésta es una de las varias formas de resonancia que pueden dibujarse. Razonar la distribución de carga mostrada en el diagrama.

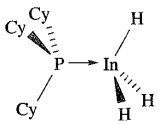


El hidruro de aluminio puede prepararse según la Reacción 12.19; el disolvente puede ser Et_2O, pero la formación de complejos eterato $(Et_2O)_nAlH_3$ complica la síntesis.

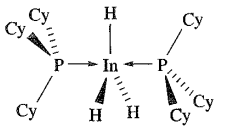
$$3Li[AlH_4] + AlCl_3 \rightarrow \frac{4}{n}[AlH_3]_n + 3LiCl \qquad (12.19)$$

Por encima de 423 K, $[AlH_3]_n$ es inestable respecto a la descomposición en los elementos y esta inestabilidad térmica tiene potencial para generar láminas finas de Al. El hidruro de aluminio reacciona con bases de Lewis, por ejemplo para dar $Me_3N \cdot AlH_3$ (*véase*), en el cual el Al central tiene coordinación tetraédrica. Como ocurre en general entre los elementos del bloque *p*, los últimos elementos de un grupo pueden presentar números de coordinación más elevados que sus homólogos anteriores y un ejemplo es $THF \cdot AlH_3$, cuya estructura en estado sólido es dimérica, si bien con puentes Al–H–Al asimétricos (Figura 12.9a).

A pesar de informes en la década de 1950 que indicaban lo contrario, ahora parece poco probable que se hayan preparado InH_3 y TlH_3. Un factor que contribuye a esto es que la entalpía media de enlace para In–H (225 kJ mol^{-1}) y Tl–H (180 kJ mol^{-1}) es apreciablemente menor que la de B–H (373 kJ mol^{-1}), Al–H (287 kJ mol^{-1}) y Ga–H (260 kJ mol^{-1}). Sin embargo, desde 1998 se han aislado varios aductos de InH_3 que contienen dadores de fosfina, por ejemplo **12.5** y **12.6**, que son estables en estado sólido a 298 K, pero descomponen en disolución.†



(12.5)

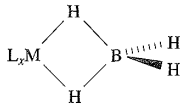


(12.6)

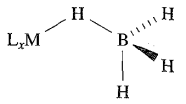
Los iones $[MH_4]^-$

Ya se han descrito (Sección 9.7) la síntesis y las propiedades reductoras de $[BH_4]^-$ y $[AlH_4]^-$; las Reacciones 12.8 y 12.9 mostraban el uso de $Na[BH_4]$ (la sal más importante que contiene el ion $[BH_4]^-$) como precursor del B_2H_6. El tetrahidroborato(1−) es un sólido cristalino blanco no volátil, una sal iónica típica con la red del NaCl. Es estable en aire seco y soluble en agua siendo estable cinéticamente, más que termodinámicamente, en agua. Aunque insoluble en Et_2O, se disuelve en THF y en poliéteres. A pesar de las propiedades semejantes a una sal de $Na[BH_4]$, los derivados con algunos otros metales son covalentes, implicando interacciones M–H–B 3c-2e. Un ejemplo es $[Al(BH_4)_3]$ (Figura 12.9b) en el cual el ion $[BH_4]^-$ se comporta como un *ligando didentado*, como en la estructura **12.7**. En *trans*-$[V(BH_4)_2(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_2]$, cada ligando $[BH_4]^-$ es *monodentado* (**12.8**), formando un puente B–H–V y en $[Zr(BH_4)_4]$, el centro de Zr(IV) con coordinación 12 está rodeado por cuatro ligandos *tridentados* (**12.9**). La formación de complejos puede (Ecuación 12.20) o no (Ecuación 12.21) estar acompañada de la reducción del metal central.

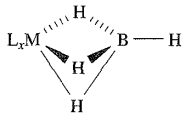
† Para tener una perspectiva de los complejos de trihidruro de indio, *véase*: C. Jones (2001) *Chemical Communications*, p. 2293.



(12.7)



(12.8)



(12.9)

$$2[VCl_4(THF)_2] + 10[BH_4]^- \rightarrow 2[V(BH_4)_4]^- + 8Cl^- + B_2H_6 + H_2 + 4THF \quad (12.20)$$

$$HfCl_4 + 4[BH_4]^- \rightarrow [Hf(BH_4)_4] + 4Cl^- \quad (12.21)$$

Aunque $[Al(BH_4)_3]$ es un ejemplo ampliamente citado de un complejo tetrahidroborato(1−) de Al(III), el primer complejo caracterizado por difracción de rayos X, $[Ph_3MeP][Al(BH_4)_4]$ (Figura 12.9c), no se conoció hasta 1994. Se prepara según la Reacción 12.22 y proporciona el primer ejemplo de una especie molecular que contiene un centro de Al(III) con coordinación 8; la esfera de coordinación es aproximadamente dodecaédrica (*véase*).

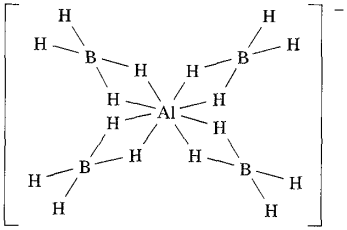
$$[Al(BH_4)_3] + [BH_4]^- \rightarrow [Al(BH_4)_4]^- \quad (12.22)$$

En disolución, muchos complejos covalentes que contienen el ligando $[BH_4]^-$ presentan un comportamiento dinámico que puede ser observado en la escala temporal de la espectroscopía de RMN. Por ejemplo, el espectro ^{1}H-RMN a temperatura ambiente de $[Al(BH_4)_3]$ muestra una sola señal.

Ejemplo resuelto 12.4 Comportamiento dinámico de complejos que contienen $[BH_4]^-$

El espectro ^{11}B-RMN en disolución a temperatura ambiente de $[Ph_3MeP][Al(BH_4)_4]$ muestra un quintuplete binomial bien resuelto (δ-34.2, J = 85 Hz). A 298 K, el espectro ^{1}H-RMN de este compuesto presenta señales a δ 7.5-8.0 (multiplete), 2.8 (doblete, J = 13 Hz) y 0.5 (muy ancha). La última señal sigue siendo ancha al enfriar a 203 K. Interpretar estos datos. La estructura en estado sólido de $[Al(BH_4)_4]^-$ se da en la Figura 12.9; los datos de RMN se dan en la Tabla 2.3.

En primer lugar, se considera la estructura en estado sólido como punto de partida, pero hay que recordar que el espectro de RMN se refiere a una muestra en disolución:



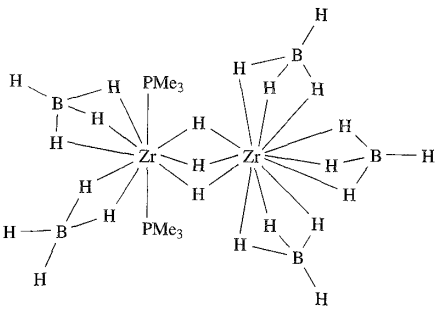
En el espectro ^{1}H-RMN, el multiplete a δ 7.5-8.0 se asigna a los protones Ph en $[Ph_3MeP]^+$ y el doblete a δ 2.8 se asigna a los protones Me que se acoplan al núcleo ^{31}P ($I = \frac{1}{2}$, 100%). La señal a δ 0.5 debe originarse de los protones unidos al boro.

En estado sólido, cada ion $[BH_4]^-$ está involucrado en dos interacciones Al–H–B. Hay dos ambientes de H: terminal (8H) y puente (8H). La observación de una señal ancha para los núcleos de ^{1}H unidos a ^{11}B es consistente con un proceso fluxional (dinámico) que intercambia los protones terminal y puente.

La observación de un quintuplete *binomial* en el espectro ^{11}B-RMN está de acuerdo con el acoplamiento de cada núcleo ^{11}B (todos están en ambientes equivalentes) con cuatro núcleos ^{1}H que son *equivalentes* en la escala temporal de RMN, es decir, que están experimentando un proceso dinámico.

Ejercicios de autoevaluación

La estructura en estado sólido de $H_2Zr_2(PMe_3)_2(BH_4)_6$ (compuesto A) se muestra de forma esquemática a continuación. Hay cuatro ligandos tridentados y uno didentado $[BH_4]^-$ y tres ligandos hidruro puente.



A 273 K, el espectro ^{11}B-RMN en disolución de A muestra dos quintupletes (δ-12.5, J = 88 Hz y δ-9.8, J = 88 Hz, integral relativa 3:2). El espectro ^{1}H-RMN (273 K), presenta un triplete (J = 14 Hz, 3H) a δ 3.96, un triplete a δ 1.0 (J = 3 Hz, 18H) y dos cuadrupletes 1:1:1:1 (J = 88 Hz) con integral relativa 3:2. Interpretar estos datos espectroscópicos y explicar el origen de los acoplamientos espín-espín; *véase* Tabla 2.3 para los datos de espín nuclear.

[*Respuesta véase* J. E. Gozum *et al.* (1991) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, p. 3829]

La sal $Li[AlH_4]$ es un agente reductor y de hidrogenación ampliamente utilizado; se obtiene como un sólido blanco por la Reacción 12.23 o 12.24 y es estable en aire seco pero descompone en agua (Ecuación 12.25).

$$4LiH + AlCl_3 \xrightarrow{Et_2O} 3LiCl + Li[AlH_4] \quad (12.23]$$

$$Li + Al + 2H_2 \xrightarrow{250\ bar,\ 400\ K,\ éter} Li[AlH_4] \quad (12.24)$$

$$Li[AlH_4] + 4H_2O \rightarrow LiOH + Al(OH)_3 + 4H_2 \quad (12.25)$$

Se pueden obtener aductos de hidruro de aluminio a partir de $[AlH_4]^-$ (por ejemplo, Reacción 12.26) y algunos de estos com-

puestos son importantes agentes reductores y catalizadores de polimerización en química orgánica.

$$3Li[AlH_4] + AlCl_3 + 4Me_3N \rightarrow 4Me_3N \cdot AlH_3 + 3LiCl \quad (12.26)$$

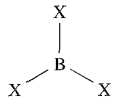
Los compuestos $Li[EH_4]$ para E = Ga, In y Tl han sido preparados a bajas temperaturas (por ejemplo, Reacción 12.27) pero son térmicamente inestables.

$$4LiH + GaCl_3 \rightarrow Li[GaH_4] + 3LiCl \quad (12.27)$$

12.6 Haluros y haluros complejos

Haluros de boro: BX_3 y B_2X_4

Los trihaluros de boro son monoméricos en condiciones ordinarias, poseen estructura trigonal plana (**12.10**) y son mucho más volátiles que los correspondientes compuestos de Al. El trifluoruro de boro es un gas incoloro (pe 172 K), BCl_3 y BBr_3 son líquidos incoloros (BCl_3, pf 166 K, pe 285 K; BBr_3, pf 227 K, pe 364 K), mientras que BI_3 es un sólido blanco (pf 316 K). Los datos de difracción de rayos X a baja temperatura para BCl_3 y BI_3 muestran que en estado sólido están presentes moléculas discretas de estructura trigonal plana.



distancia B–X:	
X = F	131 pm
X = Cl	174 pm
X = Br	189 pm
X = I	210 pm

(12.10)

La Ecuación 12.28 muestra la síntesis normal de BF_3; el exceso de H_2SO_4 elimina el H_2O formada. El trifluoruro de boro desprende gases con intensidad en el aire húmedo y se hidroliza parcialmente con exceso de H_2O (*Ecuación 12.29*). Con pequeñas cantidades de H_2O a baja temperatura se obtienen los aductos $BF_3 \cdot H_2O$ y $BF_3 \cdot 2H_2O$.

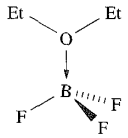
$$B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2BF_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O \quad (12.28)$$

$$4BF_3 + 6H_2O \rightarrow 3[H_3O]^+ + 3[BF_4]^+ + 3[BF_4]^- + B(OH)_3 \quad (12.29)$$

El ácido tetrafluorobórico puro, HBF_4, *no* es aislable pero está disponible comercialmente en disolución de Et_2O o en forma de disoluciones formuladas como $[H_3O][BF_4] \cdot 4H_2O$. También puede formarse por la Reacción 12.30.

$$B(OH)_3 + 4HF \rightarrow [H_3O]^+ + [BF_4]^- + 2H_2O \quad (12.30)$$

El ácido tetrafluorobórico es un ácido muy fuerte y las mezclas de HF y BF_3 son dadores de protones muy fuertes, aunque no tan fuertes como las de HF y SbF_5 (*véase*). Las sales que contienen el ion $[BF_4]^-$ se encuentran con frecuencia en química de síntesis; el ion $[BF_4]^-$ (como el $[PF_6]^-$, estructura **14.33**) se coordina muy débilmente, si lo hace, a centros metálicos y se utiliza a menudo como anión «inocente» para precipitar cationes. Para una discusión sobre la estabilidad de KBF_4 con respecto a $KF + BF_3$, *véase* .



(12.11)

El trifluoruro de boro forma una serie de complejos con éteres, nitrilos y aminas. Está disponible comercialmente como aducto $Et_2O \cdot BF_3$ (**12.11**). Al ser líquido a 298 K, es una forma conveniente de manejar BF_3 que tiene muchas aplicaciones como catalizador en reacciones orgánicas, por ejemplo en alquilaciones y acilaciones de Friedel-Crafts.

La reacción entre B y Cl_2 o Br_2 da BCl_3 o BBr_3, respectivamente, mientras que BI_3 se prepara por medio de la Reacción 12.31 o 12.32. Los tres trihaluros se descomponen en agua (Ecuación 12.33) y reaccionan con compuestos inorgánicos u orgánicos que contienen protones lábiles, eliminando HX (X = Cl, Br, I). Así, mientras BF_3 forma un aducto con NH_3, BCl_3 reacciona en NH_3 líquido para formar $B(NH_2)_3$. El aducto $H_3N \cdot BCl_3$ puede aislarse con bajo rendimiento a partir de la reacción de BCl_3 y NH_4Cl, siendo el producto mayoritario $(ClBNH)_3$ (*véase* Ecuación 12.58). El aducto es estable a temperatura ambiente en atmósfera inerte. En estado sólido, $H_3N \cdot BCl_3$ adopta una conformación alternada parecida al etano y existe enlace de hidrógeno intermolecular que implica interacciones N–H···Cl.

$$BCl_3 + 3HI \xrightarrow{\Delta} BI_3 + 3HCl \quad (12.31)$$

$$3Na[BH_4] + 8I_2 \rightarrow 3NaI + 3BI_3 + 4H_2 + 4HI \quad (12.32)$$

$$BX_3 + 3H_2O \rightarrow B(OH)_3 + 3HX \quad X = Cl, Br, I \quad (12.33)$$

A diferencia de $[BF_4]^-$, los iones $[BCl_4]^-$, $[BBr_4]^-$ y $[BI_4]^-$ se estabilizan solo en presencia de cationes grandes como $[^nBu_4N]^+$.

En mezclas que contienen dos o tres BF_3, BCl_3 y BBr_3, tiene lugar el intercambio de átomos de halógeno para dar BF_2Cl, $BFBr_2$, BFClBr, etc. y su formación puede seguirse por espectroscopía ^{11}B o ^{19}F-RMN (*véase* de final de capítulo).

La termodinámica de la formación de aductos de BF_3, BCl_3 y BBr_3, ha sido objeto de mucha discusión y las reacciones con NMe_3 (base de Lewis L) en fase gas muestran que el orden de estabilidad de los aductos es $L \cdot BF_3 < L \cdot BCl_3 < L \cdot BBr_3$. La determinación de $\Delta_r H^\circ$ para la Reacción 12.34 en disolución de nitrobenceno revela la misma secuencia.

$$py(soln) + BX_3(g) \rightarrow py \cdot BX_3(soln) \quad py = \text{ } \quad (12.34)$$

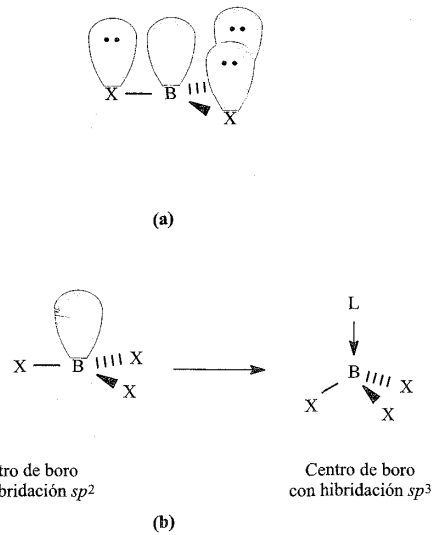
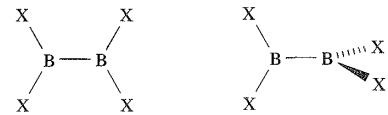


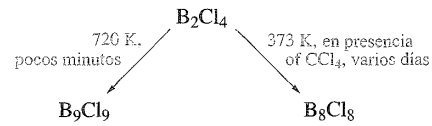
Fig. 12.10 (a) La formación de enlaces parciales π en una molécula BX_3 trigonal plana puede considerarse en términos de la donación de densidad electrónica a partir de orbitales atómicos p llenos de los átomos X a los orbitales atómicos $2p$ vacíos del boro. (b) La reacción de BX_3 con una base de Lewis, L, tiene como resultado el cambio de una molécula trigonal plana (centro de boro sp^2) a tetraédrica (centro de boro sp^3).

Esta secuencia es la opuesta a la predicha según la electronegatividad de los halógenos, pero considerando los cambios en el enlace durante la formación del aducto, podemos razonar las observaciones experimentales. En BX_3, los enlaces B–X tienen en parte carácter π (Figura 12.10a) (*véase*). La reacción con una base de Lewis, L, conduce a un cambio en la estereoquímica del centro de B que pasa de trigonal plana a tetraédrica y, como resultado, las contribuciones π a los enlaces B–X se pierden (Figura 12.10b). Esto se demuestra por la observación de que la longitud del enlace B-F aumenta de 130 pm en BF_3 a 145 pm en $[BF_4]^-$. Se puede considerar formalmente la formación de aductos en dos etapas: (i) reorganización del B trigonal plano a piramidal y (ii) formación de un enlace coordinado $L \rightarrow B$. La primera etapa es endotérmica, mientras que la segunda es exotérmica; el *intermedio* piramidal BX_3 no puede ser aislado y es solo un estado *modelo*. El orden de estabilidad de aductos observado no puede entenderse en términos de la diferencia de energía entre la asociada con la pérdida de carácter π (que es mayor para BF_3) y la asociada con la formación del enlace $L \rightarrow B$. La evidencia para la cantidad de carácter π en BX_3 siguiendo la secuencia $BF_3 > BCl_3 > BBr_3$ viene del hecho de que el aumento en la distancia del enlace B–X en BX_3 (130, 176 y 187 pm para BF_3, BCl_3 y BBr_3) es mayor que el aumento en los valores de r_{cov} para X (71, 99 y 114 pm para F, Cl y Br). Se ha sugerido que la presencia del enlace π en los trihaluros de boro es la razón por la cual estas moléculas son monoméricas mientras que los correspondientes haluros de los elementos más pesados del grupo 13 son oligoméricos (por ejemplo, Al_2Cl_6); el enlace π es siempre más fuerte en compuestos que suponen elementos de la primera fila (por ejemplo, compárese la química de C y Si, o N y P en los Capítulos 13 y 14). Una explicación alternativa para la fuerza relativa como bases de Lewis de BF_3, BCl_3 y BBr_3 es que la contribución iónica al enlace en BX_3 (*véase*) es la mayor para BF_3 y la menor para BBr_3. De este modo, la reorganización de energía asociada con el alargamiento del enlace B–X al pasar de BX_3 a $L \cdot BX_3$ sigue el orden $BF_3 > BCl_3 > BBr_3$, lo que hace que la formación de $L \cdot BF_3$ sea la menos favorecida de $L \cdot BF_3$, $L \cdot BCl_3$ y $L \cdot BBr_3$. Es significativo que para bases de Lewis *muy débiles* tales como CO, tiene lugar muy poco cambio geométrico en la unidad BX_3 al pasar de BX_3 a $OC \cdot BX_3$. En este caso, el orden observado en la estabilidad del complejo es $OC \cdot BF_3 > OC \cdot BCl_3$, que está de acuerdo con que la fuerza como ácido de Lewis de BX_3 esté controlada por la polaridad de la molécula BX_3.



(12.12) (12.13)

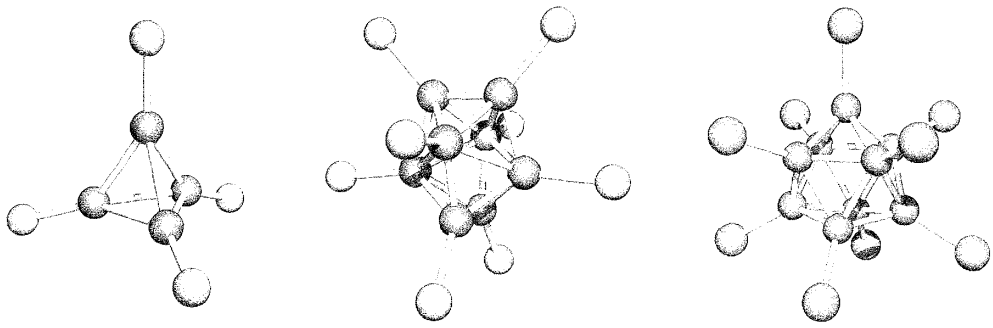
Entre los elementos del grupo 13, solo el B forma haluros del tipo $X_2B–BX_2$, aunque los aductos del tipo $LX_2M–MX_2L$ (M = Al, Ga; L = base de Lewis) son compuestos estrechamente relacionados, por ejemplo la estructura **12.18**. A 298 K, B_2Cl_4 es un líquido inestable, incoloro y se prepara por condensación conjunta de BCl_3 y vapores de Cu en una superficie enfriada con N_2 líquido; B_2Cl_4 se convierte en B_2F_4 (un gas incoloro a 298 K) por reacción con SbF_3. Los compuestos B_2Br_4 y B_2I_4 son, respectivamente, un líquido fácilmente hidrolizable y un sólido amarillo pálido. En estado sólido, B_2F_4 y B_2Cl_4 son planos (**12.12**), pero en fase vapor B_2F_4 sigue siendo plano mientras que B_2Cl_4 tiene una estructura alternada (D_{2d}, **12.13**); B_2Br_4 adopta una conformación alternada en fase vapor, líquida y sólida. Estas preferencias no se explican fácilmente.



(12.35)

La descomposición térmica de B_2X_4 (X = Cl, Br, I) da BX_3 y moléculas clúster del tipo B_nX_n (X = Cl, n = 8–12; X = Br, n = 7-10; X = I, n = 8 o 9). Se puede lograr un cierto grado de selectividad ajustando muy bien las condiciones de reacción (por ejemplo, Ecuación 12.35), pero esta ruta sintética general para estos clústers es difícil. Se obtienen rendimientos más elevados de B_9X_9 (X = Cl, Br, I) utilizando las Reacciones 12.36 y 12.37 para las cuales se proponen mecanismos radicalarios.

$$B_{10}H_{14} + \tfrac{26}{6}C_2Cl_6 \xrightarrow[470\ K,\ 2\ días]{\text{En tubo sellado}} B_9Cl_9 + BCl_3 + \tfrac{26}{3}C + 14HCl \qquad (12.36)$$



(a) (b) (c)

Fig. 12.11 La familia de moléculas B_nX_n (X = Cl, Br, I) posee estructuras clúster. (a) B_4Cl_4 tiene un núcleo tetraédrico, (b) B_8Cl_8 posee un núcleo clúster dodecaédrico y (c) B_9Br_9 tiene un núcleo de prisma trigonal con tres topes. Código de colores: B, azul; Cl, verde; Br, dorado.

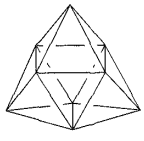
$$B_{10}H_{14} + 13X_2 \xrightarrow[470\ K,\ 20\ h]{\text{En autoclave}} B_9X_9 + BX_3 + 14HX$$

(X = Br o I) (12.37)

La reducción de B_9X_9 con I^- conduce primero al anión radical $[B_9X_9]^-$ y después a $[B_9X_9]^{2-}$. Las estructuras en estado sólido de B_9Cl_9, B_9Br_9, $[Ph_4P][B_9Br_9]$ y $[Bu_4N]_2[B_9Br_9]$ han sido determinadas y confirman que cada clúster posee una estructura de prisma trigonal con tres topes (Figura 12.11c). Esto representa un ejemplo poco común de un núcleo con un clúster principal que mantiene la misma estructura nuclear a lo largo de una serie redox (Ecuación 12.38). Sin embargo, cada etapa de reducción tiene como resultado cambios importantes en la longitud de enlace dentro del esqueleto del clúster.

$$B_9Br_9 \xrightarrow{\text{reducción de 1e}^-} [B_9Br_9]^{\bullet -} \xrightarrow{\text{reducción de 1e}^-} [B_9Br_9]^{2-}$$

Retención de un núcleo cluster de prisma trigonal con tres coronas



(12.38)

El clúster B_4Cl_4 puede obtenerse haciendo pasar una descarga eléctrica a través de BCl_3 en presencia de Hg. La Figura 12.11 muestra la estructura de B_4Cl_4 y B_8Cl_8. Las reacciones de B_4Cl_4 pueden ocurrir con retención del núcleo clúster (por ejemplo, Reacción 12.39) o con su fragmentación (por ejemplo, Reacción 12.40) y las reacciones de B_8Cl_8 están acompañadas a menudo por una expansión de la jaula (por ejemplo, Reacción 12.41), siendo una excepción la bromación de Friedel-Crafts que da B_8Br_8.

$$B_4Cl_4 + 4Li^tBu \rightarrow B_4{}^tBu_4 + 4LiCl \quad (12.39)$$

$$B_4Cl_4 \xrightarrow{480\ K,\ CFCl_3} BF_3 + B_2F_4 \quad (12.40)$$

$$B_8Cl_8 \xrightarrow{AlMe_3} B_9Cl_{9-n}Me_n \qquad n = 0 - 4 \quad (12.41)$$

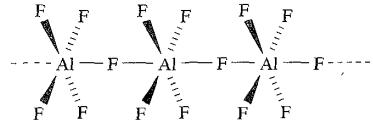
El análisis del enlace en cualquiera de estos clústers plantea problemas; si los enlaces B–X terminales se consideran interacciones localizadas 2c-2e, entonces no quedan suficientes electrones de valencia para un tratamiento localizado de las interacciones B–B en el núcleo B_n. Volveremos sobre este problema al final de la Sección 12.11.

Haluros de Al(III), Ga(III), In(III) y Tl(III) y sus complejos

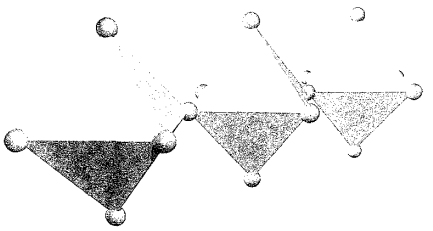
Los trifluoruros de Al, Ga, In y Tl son sólidos no volátiles, que se preparan mejor por fluoración del metal (o uno de sus compuestos sencillos) con F_2; AlF_3 se prepara también por la Reacción 12.42.

$$Al_2O_3 + 6HF \xrightarrow{970\ K} 2AlF_3 + 3H_2O \quad (12.42)$$

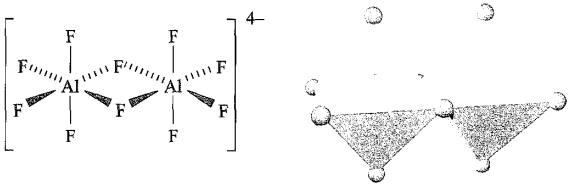
Todos los trifluoruros tienen elevados puntos de fusión y una estructura de red infinita. En AlF_3, cada centro de Al es octaédrico, rodeado por seis átomos de F cada uno de los cuales se une a dos centros de Al. La unidad octaédrica AlF_6 se encuentra en otros fluoruros de Al: Tl_2AlF_5 contiene cadenas poliméricas compuestas de octaedros AlF_6 unidos por vértices opuestos (representados por **12.14** o **12.15**); en $TlAlF_4$ y $KAlF_4$, los octaedros AlF_6 están unidos a través de cuatro vértices para formar láminas. En la sal $[pyH]_4[Al_2F_{10}]\cdot 4H_2O$ ($[pyH]^+$ = ion piridinio), los aniones contienen unidades octaédricas AlF_6 que comparten dos extremos, dos de cuyas representaciones se muestran en la estructura **12.16**. Unidades AlF_6 que comparten esquinas están presentes en $[Al_7F_{30}]^{9-}$ que es un anión discreto (Figura 12.12) y en $[Al_7F_{29}]^{8-}$, que forma cadenas poliméricas en el compuesto $[NH(CH_2CH_2NH_3)_3]_2[Al_7F_{29}]\cdot 2H_2O$.



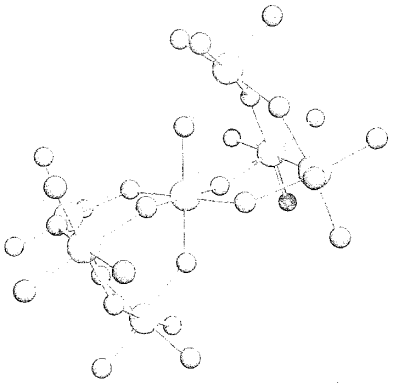
(12.14)



(12.15)



(12.16)



(a)

(b)

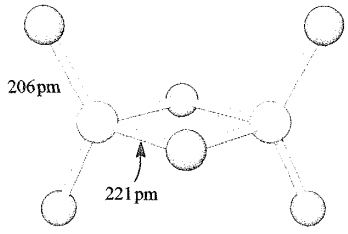
Fig. 12.12 Estructura (difracción de rayos X) del anión $[Al_7F_{30}]^{9-}$ en la sal $[NH(CH_2CH_2NH_3)_3][H_3O][Al_7F_{30}]$ [E. Goreshnik *et al.* (2002) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 628, p. 162]. (a) Representación de «bolas y barras» de la estructura (código de colores: Al, gris pálido; F, verde) y (b) representación poliédrica mostrando las unidades octaédricas AlF_6 que comparten esquinas.

La *criolita*, $Na_3[AlF_6]$ (*véase*) se encuentra en la naturaleza pero también se sintetiza (Reacción 12.43) para satisfacer las necesidades comerciales. La estructura en estado sólido de la criolita está relacionada con la red de perovskita.

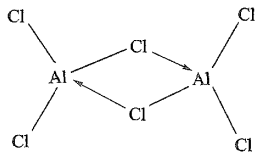
$$Al(OH)_3 + 6HF + 3NaOH \rightarrow Na_3[AlF_6] + 6H_2O \qquad (12.43)$$

Los compuestos MX_3 (M = Al, Ga o In; X = Cl, Br o I) se obtienen por combinación directa de los elementos. Son relativamente volátiles y en estado sólido poseen redes en capas o redes que contienen dímeros M_2X_6. Los vapores consisten en moléculas diméricas que también están presentes en disoluciones de los compuestos en disolventes inorgánicos. Solo a temperatura elevada tiene lugar la disociación a MX_3 monomérico. En el monómero, el metal del grupo 13 es trigonal plano pero en el dímero resulta un ambiente tetraédrico por la formación de un enlace coordinado $X \rightarrow M$ que implica un par de electrones solitario del halógeno (Figura 12.13). El $AlCl_3$ sólido adopta una red en capas con el Al en posición octaédrica.

Cuando se hace gotear agua sobre $AlCl_3$ sólido, tiene lugar una hidrólisis vigorosa pero en disolución acuosa *diluida* están presentes iones $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ (*véase*) y Cl^-. En disolventes coordinantes como Et_2O, $AlCl_3$ forma aductos como $Et_2O \cdot AlCl_3$ análogos estructuralmente a **12.11**. Con NH_3, AlX_3 (X = Cl, Br, I) forma $H_3N \cdot AlX_3$ y en estado sólido (como para $H_3N \cdot BCl_3$) hay enlace de hidrógeno intermolecular que implica interacciones N–H···X. (Una aplicación comercial de los aductos de $AlCl_3$ se destaca en el Cuadro 12.4). La adición de Cl^- a $AlCl_3$ da $[AlCl_4]^-$, tetraédrico y esta reacción es importante en



(a)



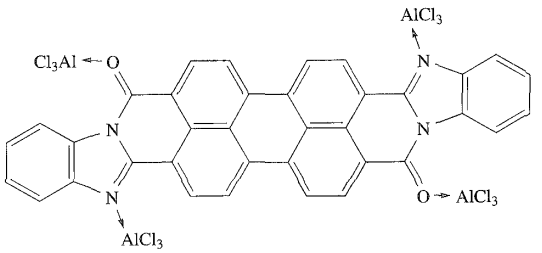
(b)

Fig. 12.13 (a) Estructura de Al_2Cl_6 con distancias de enlace determinadas en fase vapor; las distancias de enlace M–X terminales son asimismo más cortas que las distancias puente en Al_2Br_6, Al_2I_6, Ga_2Cl_6, Ga_2Br_6, Ga_2I_6 y In_2I_6. En $AlCl_3$ monomérico, las distancias Al–Cl son 206 pm. Código de colores: Al, gris pálido; Cl, verde. (b) Representación del enlace en Al_2Cl_6 que muestra la donación del par de electrones solitario del Cl al Al.

APLICACIONES

Cuadro 12.4 Solubilización de pigmentos con ácidos de Lewis

Las aplicaciones de los pigmentos para recubrimientos, impresión y almacenamiento de la información están muy extendidas, pero la fabricación de películas delgadas de pigmentos es difícil por su naturaleza insoluble. Los colorantes, por otra parte, son más fáciles de manipular. La investigación en la Xerox Corporation ha mostrado que pueden utilizarse complejos con ácidos de Lewis para solubilizar y depositar películas delgadas de determinados pigmentos. Por ejemplo, el derivado fotosensible de perileno mostrado a continuación forma un aducto con $AlCl_3$:



La formación del complejo tiene lugar en disolución de $MeNO_2$ y la disolución se aplica después a la superficie a recubrir. Al lavar con agua se elimina el ácido de Lewis dejando una película delgada del pigmento fotosensible. La técnica de solubilización de pigmentos con ácidos de Lewis (LAPS) ha sido utilizada para fabricar fotoconductores multicapa y parece tener un futuro tecnológico prometedor.

Bibliografía adicional

B. R. Hsieh and A. R. Melnyk (1998) *Chemistry of Materials*, vol. 10, p. 2313 – «Dispositivos con películas delgadas de nanopartículas de pigmentos orgánicos vía solubilización de pigmentos con ácidos de Lewis».

acilaciones y alquilaciones de Friedel-Crafts cuyas etapas iniciales se resumen en la Ecuación 12.44.

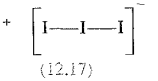
$$RC{\equiv}\overset{+}{O} + [AlCl_4]^- \xleftarrow{RC(O)Cl} AlCl_3 \xrightarrow{RCl} R^+ + [AlCl_4] \qquad (12.44)$$

Los tricloruros y tribromuros de galio e indio también forman aductos, pero con números de coordinación de 4, 5 o 6: $[MCl_6]^{3-}$, $[MBr_6]^{3-}$, $[MCl_5]^{2-}$, $[MCl_4]^-$ y $[MBr_4]^-$ (M = Ga o In) y $L \cdot GaX_3$ o $L_3 \cdot InX_3$ (L = base de Lewis neutra). La estructura piramidal de base cuadrada de $[InCl_5]^{2-}$ ha sido confirmada por difracción de rayos X para la sal $[Et_4N]^+$; esto es inesperado según la teoría RPECV pero hay que tener en cuenta que las diferencias de energía entre geometrías de coordinación 5 con frecuencia son pequeñas y las preferencias pueden inclinarse, por ejemplo, por fuerzas de empaquetamiento del cristal.

Los haluros de Tl(III) son menos estables que los de los primeros elementos del grupo 13; $TlCl_3$ y $TlBr_3$ son muy inestables con respecto a la conversión en los haluros de Tl(I) (Ecuación 12.45).

$$TlBr_3 \rightarrow TlBr + Br_2 \qquad (12.45)$$

El compuesto TlI_3 es isomorfo de los triyoduros de metales alcalinos y es realmente triyoduro de Tl(I), **12.17**. Sin embargo, al tratarlo con exceso de I^-, tiene lugar una interesante reacción redox con la formación de $[TlI_4]^-$ (*véase*). La disminución en la estabilidad de los estados de oxidación más elevados al pasar de fluoruro binario a yoduro es un rasgo general de todos los metales que presentan más de un estado de oxidación. Para compuestos iónicos, esto se explica fácilmente por energía de red. El aumento en la energía de red que acompaña al aumento en el estado de oxidación es mayor para los aniones más pequeños.



(12.17)

El talio(III) presenta números de coordinación mayores de 4 en cloruros complejos, preparados por adición de sales cloruro a $TlCl_3$. En $[H_3N(CH_2)_5NH_3][TlCl_5]$, se ha confirmado una estructura piramidal de base cuadrada para el anión (Figura 12.14a). En $K_3[TlCl_6]$, el anión tiene la estructura octaédrica esperada y en $Cs_3[Tl_2Cl_9]^{3-}$, los centros de Tl(III) del anión también son octaédricos (Figura 12.14b).

Estado de oxidación más bajo de los haluros de Al, Ga, In y Tl

Los haluros de aluminio(I) se forman por reacción de haluros de Al(III) con Al a 1270 K seguida de enfriamiento rápido; AlCl rojo se forma también tratando el metal con HCl a 1170 K.

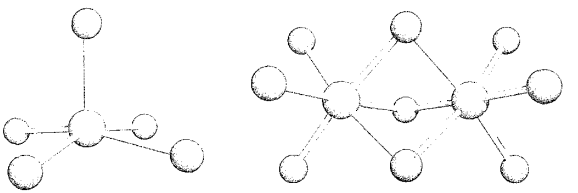


Fig. 12.14 (a) Estructura de $[TlCl_5]^{2-}$ determinada por difracción de rayos X para la sal $[H_3N(CH_2)_5NH_3][TlCl_5]$. [M. A. James *et al.* (1996) *Can. J. Chem.*, vol. 74, p. 1490.] (b) Estructura determinada por cristalografía de $[Tl_2Cl_9]^{3-}$ en $Cs_3[Tl_2Cl_9]$. Código de colores: Tl, naranja; Cl, verde.

Los monohaluros son inestables respecto a la desproporción (Ecuación 12.46).

$$3AlX \rightarrow 2Al + AlX_3 \qquad (12.46)$$

La reacción de AlBr con PhOMe a 77 K seguida de calentamiento a 243 K da $[Al_2Br_4(OMePh)_2]$, **12.18**; es sensible al aire y a la humedad y se descompone a 298 K pero presenta una relación estrecha con los compuestos $X_2B\text{-}BX_2$ descritos anteriormente. Los cristales de $[Al_2I_4(THF)_2]$ (**12.19**) se depositan a partir de disoluciones metaestables de AlI · THF/tolueno que se forman por condensación conjunta de AlI con THF y tolueno. La longitud de enlace Al–Al en **12.18** y **12.19** es 253 y 252 pm, respectivamente, que concuerda con los enlaces sencillos (r_{cov} = 130 pm). La condensación conjunta de AlBr con THF y tolueno da disoluciones de las que se pueden aislar $[Al_{22}Br_{20}(THF)_{12}]$ y $[Al_5Br_6(THF)_6]^+[Al_5Br_8(THF)_4]^-$ (Figura 12.15); también se deposita aluminio metal. La estructura de

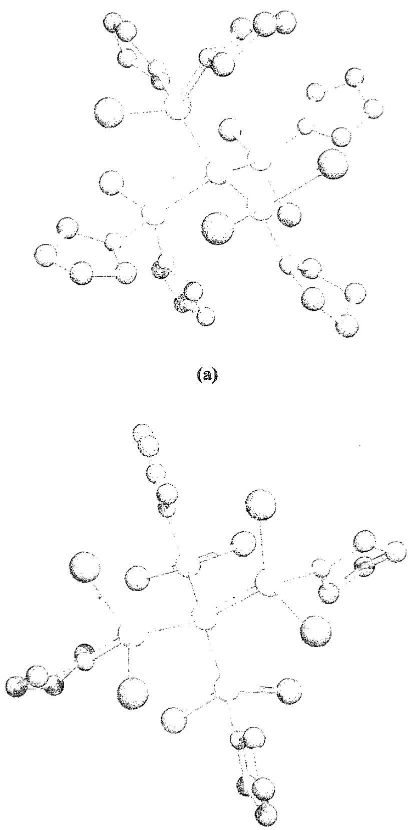
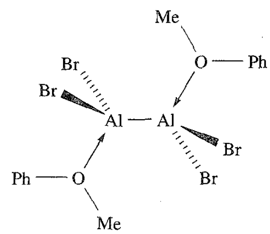
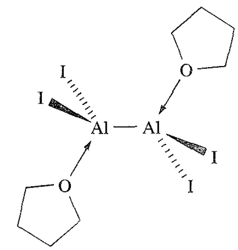


Fig. 12.15 Estructuras (difracción de rayos X) de (a) $[Al_5Br_6(THF)_6]^+$ y (b) $[Al_5Br_8(THF)_4]^-$ en el subhaluro de aluminio «$Al_5Br_7 \cdot 5THF$» [C. Klemp *et al.* (2000) *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 39, p. 3691]. Código de colores: Al, gris pálido; Br, dorado; O, rojo; C, gris.

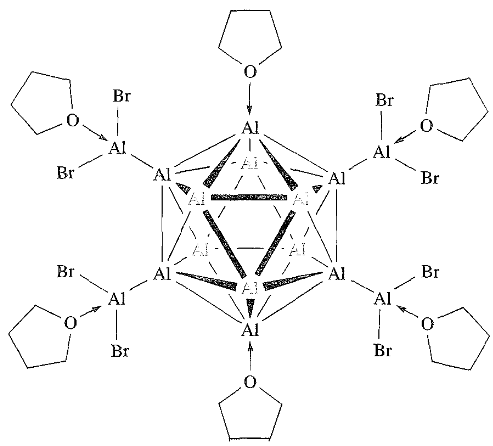
$[Al_{22}Br_{20}(THF)_{12}]$ (**12.20**) consiste en un núcleo Al_{12} icosaédrico; una unidad $AlBr_2(THF)$ está unida a 10 de los átomos de Al y los THF dadores están coordinados a los dos átomos de Al que quedan. Las distancias Al–Al dentro de la jaula Al_{12} están en el rango 265-276 pm, mientras que las distancias de enlace Al–Al fuera de la jaula son 253 pm. Pueden asignarse estados de oxidación formales de 0 y +2, respectivamente, a los átomos de Al dentro y fuera de la jaula Al_{12}. El compuesto $Ga_2Br_4py_2$ (py = piridina) es análogo estucturalmente a **12.18** y **12.19** y la longitud de enlace Ga–Ga de 242 pm corresponde a un enlace sencillo (r_{cov} = 122 pm).



(12.18)



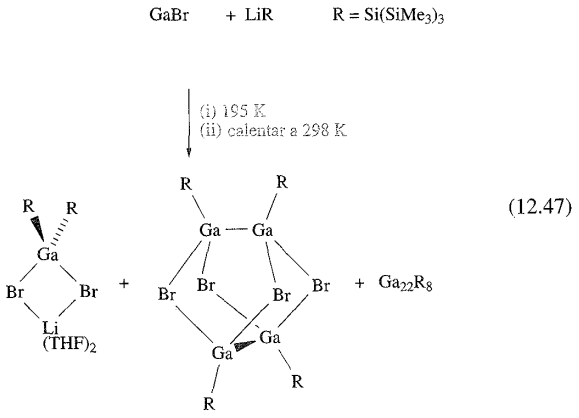
(12.19)



Al representa otro átomo de Al con un grupo terminal $AlBr_2(THF)$

(12.20)

El cloruro de galio(I) se forma al calentar $GaCl_3$ a 1370 K, pero no ha sido aislado como compuesto puro. El bromuro de galio(I) puede formarse también a temperaturas elevadas. La condensación conjunta de GaBr con tolueno y THF a 77 K da disoluciones metaestables que contienen GaBr, pero se desproporcionan a Ga y $GaBr_3$ al calentarlas por encima de 253 K. Sin embargo, si se añade $Li[Si(SiMe_3)_3]$ a la disolución a 195 K, pueden aislarse dos especies de galio de bajo estado de oxidación (Ecuación 12.47). La estructura de $Ga_{22}\{Si(SiMe_3)_3\}_8$ consiste en un átomo de Ga central rodeado por una jaula Ga_{13} con ocho grupos $Ga\{Si(SiMe_3)_3\}$ cubriendo las ocho caras cuadradas de la jaula Ga_{13}. Ejemplos sobre el uso de GaBr y GaI como precursores para especies organometálicas de galio se describen en la Sección 18.4.



(12.47)

Cuando $GaCl_3$ se calienta con Ga, se forma un compuesto de estequiometría «$GaCl_2$» pero los datos magnéticos y cristalográficos muestran que es $Ga^+[GaCl_4]^-$. El compuesto mixto de In(I)/In(III) $In[InCl_4]$ se prepara de una manera similar a su análogo de Ga; el InCl se puede aislar también a partir de la mezcla de reacción $InCl_3$/In y tiene una estructura de red de NaCl deformada.

Los haluros de talio(I), TlX, son compuestos estables que en algunos aspectos se parecen a los haluros de Ag(I). El fluoruro de talio(I) es muy soluble en agua, pero el TlCl, TlBr y TlI son moderadamente solubles; la tendencia en solubilidad se puede atribuir a la creciente contribución covalente en las redes «iónicas» para los haluros más grandes, situación paralela a la tendencia observada en los haluros de Ag(I) (*véase*). En estado sólido, el TlF forma una red de NaCl distorsionada, mientras que el TlCl y el TlBr adoptan estructuras de CsCl. El yoduro de talio(I) es dimórfico; por debajo de 443 K, la forma amarilla adopta una red derivada de una estructura de NaCl en la cual las capas vecinas están desplazadas unas respecto a otras y, por encima de 443 K, la forma roja cristaliza en una red de CsCl. A presiones elevadas, TlCl, TlBr y TlI adquieren carácter metálico.

12.7 Óxidos, oxoácidos, oxoaniones e hidróxidos

Es una observación general que, dentro del bloque *p*, el carácter básico crece al bajar en el grupo. Por lo tanto:

- los óxidos de boro son exclusivamente ácidos;
- los óxidos de aluminio y galio son anfóteros;
- los óxidos de indio y talio son exclusivamente básicos.

El óxido de talio(I) es soluble en agua y el hidróxido resultante es una base tan fuerte como el KOH.

Óxidos de boro, oxoácidos y oxoaniones

El principal óxido de boro, B_2O_3, se obtiene en forma de un sólido vítreo por deshidratación de ácido bórico al calor rojo (Ecuación 12.2) o en forma cristalina por deshidratación controlada. Esta última posee una estructura covalente tridimensional formada por unidades planas BO_3 (B–O = 138 pm) que comparten átomos de O, pero que están giradas una respecto a la otra para dar una red rígida. A presiones elevadas y a 803 K, tiene lugar una transición a una forma más densa, siendo el cambio de densidad de 2.56 a 3.11 g cm^{-3}. Esta segunda forma polimórfica contiene unidades tetraédricas BO_4, que son irregulares porque tres átomos de O son compartidos por tres unidades BO_4, mientras que un átomo conecta dos unidades BO_4. Al calentar B_2O_3 con B a 1273 K se obtiene BO; su estructura todavía no ha sido determinada, pero el hecho de que la reacción con agua produzca $(HO)_2BB(OH)_2$ sugiere que contiene enlaces B–B. El B tetraédrico y trigonal plano del que hemos visto ejemplos en las formas polimórficas del B_2O_3 se observan con frecuencia en la química del boro con el oxígeno.

La importancia comercial del B_2O_3 reside en su uso en la industria del vidrio de borosilicato (*véase*). Como ácido de Lewis, B_2O_3 es un catalizador valioso; BPO_4 (formado por reacción de B_2O_3 con P_4O_{10}) cataliza la hidrólisis de alquenos y la deshidratación de amidas a nitrilos. La estructura del BPO_4 se puede considerar en términos de SiO_2 (*véase*) en la que se han reemplazado átomos alternos de Si por átomos de B o P.

Ejemplo resuelto 12.5 Relaciones isoelectrónicas

La estructura del BPO_4 se deriva de la del SiO_2 reemplazando átomos alternos de Si por átomos de B o P. Explicar cómo se relaciona esta descripción con el principio isoelectrónico.

Considerar las posiciones del B, P y Si en la tabla periódica:

13	14	15
B	C	N
Al	**Si**	**P**
Ga	Ge	As

Considerando solo electrones de valencia:

B^- es isoelectrónico de Si
P^+ es isoelectrónico de Si
BP es isoelectrónico de Si_2

Por lo tanto, la sustitución de dos átomos de Si en la estructura en estado sólido del SiO_2 por B y P no va a afectar el número de electrones de valencia del sistema.

Ejercicios de autoevaluación

1. El fosfuro de boro, BP, cristaliza con estructura de blenda de zinc. Comentar cómo se relaciona esto con la estructura del silicio elemental.
   [*Respuesta* Consultar la Figura 5.19 y considerar las relaciones isoelectrónicas anteriores]
2. Explicar por qué $[CO_3]^{2-}$ y $[BO_3]^{3-}$ son isoelectrónicos. ¿Son isoestructurales?
   [*Respuesta* B^- isoelectrónico de C; ambos trigonales planos]

APLICACIONES

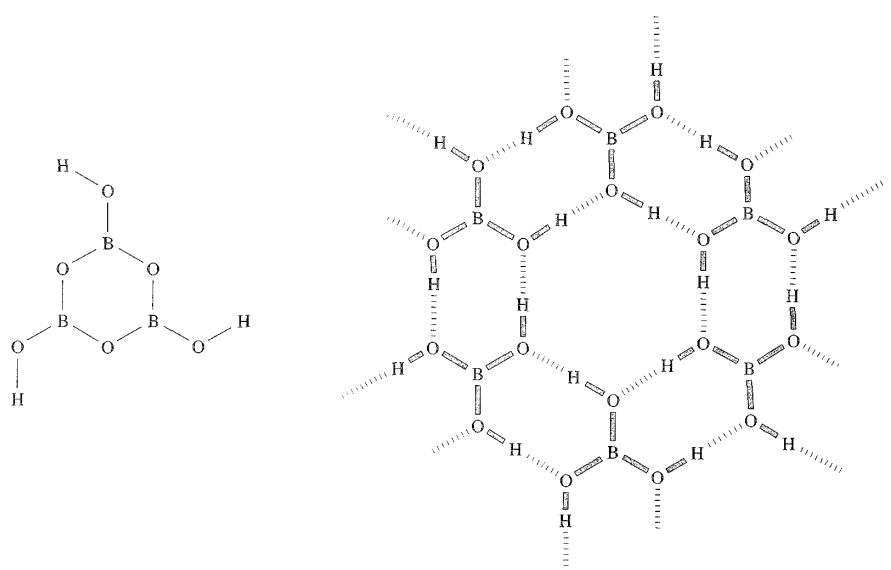
Cuadro 12.5 B_2O_3 en la industria del vidrio

La industria del vidrio en Europa occidental y en EEUU representa aproximadamente la mitad del B_2O_3 consumido (*véase* Figura 12.4b). El B_2O_3 fundido disuelve los óxidos metálicos para dar boratos metálicos. Su fusión con Na_2O o K_2O da como resultado una fase viscosa fundida, cuyo rápido enfriamiento produce un vidrio; la fusión con los óxidos metálicos apropiados conduce a la formación de vidrios coloreados de boratos metálicos. El vidrio de borosilicato es de una singular importancia comercial. Se forma fundiendo B_2O_3 y SiO_2 juntos; a veces se puede añadir un componente óxido metálico. Los vidrios de borosilicato incluyen el *Pyrex* que se utiliza para producir la mayor parte del material de vidrio de laboratorio además del menaje de cocina. Contiene una elevada proporción de SiO_2 y exhibe un coeficiente de expansión lineal bajo. El vidrio Pyrex se puede calentar y enfriar rápidamente sin que se rompa, y es resistente al ataque de ácidos y álcalis. El índice de refracción del Pyrex es 1.47, y si se sumerge un trozo de material de vidrio Pyrex limpio en una mezcla de MeOH y C_6H_6, 16/84 en peso, parece que «desaparece»; ésta es una manera rápida de comprobar si una pieza de material de vidrio está hecha de Pyrex. Aunque el coeficiente de expansión lineal del vidrio de sílice es más bajo que el del vidrio Pyrex (0.8 frente a 3.3), la mayor ventaja del vidrio de borosilicato frente al de sílice es la facilidad con la que se trabaja. El punto de reblandecimiento (es decir, la temperatura adecuada para el trabajo y soplado del vidrio) del vidrio de sílice fundido es 1983 K, mientras que el del Pyrex es 1093 K.

La fibra de vidrio se clasifica en dos categorías: fibras textiles y fibra de vidrio para aislamiento. Entre las fibras textiles, el vidrio de borosilicato de aluminio tiene las aplicaciones más extendidas. Las fibras poseen elevada resistencia a la tensión y baja expansión térmica y se utilizan en plásticos reforzados. La fibra de vidrio para aislamiento incluye la lana de vidrio que contiene ≈55-60% SiO_2, ≈3% Al_2O_3, ≈10-14% Na_2O, 3-6% B_2O_3 además de otros componentes como CaO, MgO y ZrO_2.

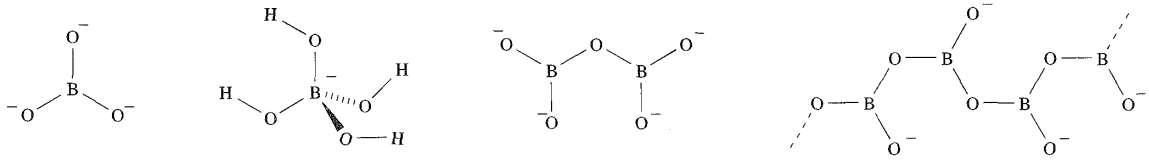
3. Comentar las relaciones estructurales e isoelectrónicas entre $[B(OMe)_4]^-$, $Si(OMe)_4$ y $[P(OMe)_4]^+$.
[Respuesta: B^-, Si y P^+ son isoelectrónicos (electrones de valencia); todos tetraédricos]

El B_2O_3 absorbe agua lentamente dando $B(OH)_3$ (ácido ortobórico o bórico), pero por encima de 1270 K, el B_2O_3 fundido reacciona rápidamente con vapor para dar $B_3O_3(OH)_3$ (ácido metabórico, Figura 12.16a). Industrialmente, el ácido bórico se obtiene a partir de bórax (Reacción 12.1) y al calentar $B(OH)_3$ se convierte en $B_3O_3(OH)_3$. Ambos ácidos bóricos tienen estructuras en capas en las cuales las moléculas están unidas por enlaces de hidrógeno; el tacto resbaladizo del $B(OH)_3$ y su uso como lubricante son una consecuencia de las capas (Figura 12.16b). En disolución acuosa, el $B(OH)_3$ se comporta como un ácido dé-

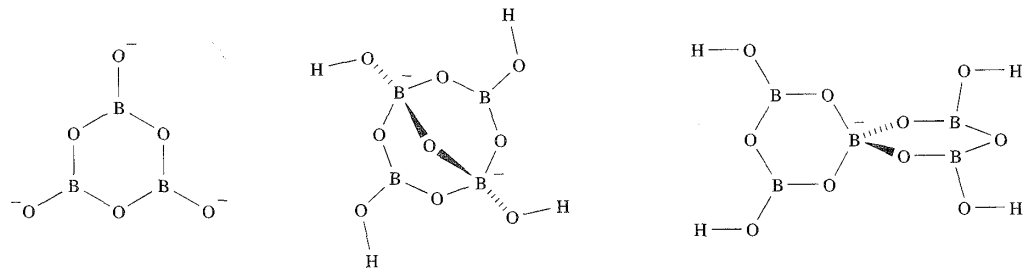


(a) (b)

Fig. 12.16 (a) Estructura del ácido metabórico, $B_3O_3(OH)_3$. (b) Representación esquemática de parte de una capa de la red en estado sólido del ácido bórico (ácido ortobórico), $B(OH)_3$; los enlaces covalentes de cada molécula se resaltan en negrita y los enlaces de hidrógeno intermoleculares se muestran con trazos discontinuos en rojo. Los enlaces de hidrógeno son asimétricos, con O–H = 100 pm y O···O = 270 pm.



$[BO_3]^{3-}$ $[B(OH)_4]^-$ $[B_2O_5]^{4-}$ $[\{BO_2\}_n]^{n-}$



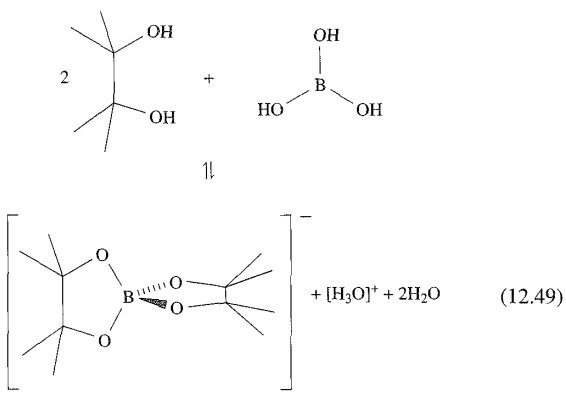
$[B_3O_6]^{3-}$ $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ $[B_5O_6(OH)_4]^-$

Fig. 12.17 Estructuras seleccionadas de aniones borato; están presentes átomos de B trigonales planos y tetraédricos; cada B *tetraédrico* lleva una carga negativa. El anión $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ se encuentra en los minerales *bórax* y *kernita*. En el ion piroborato, $[B_2O_5]^{4-}$, el ángulo de enlace B–O–B depende del catión presente, por ejemplo $\angle$B–O–B = 153° en $Co_2B_2O_5$ y 131.5° en $Mg_2B_2O_5$.

bil, pero es un ácido de *Lewis* más que de Brønsted (Ecuación 12.48). La formación de complejos con 1,2-dioles conduce a un aumento de la fuerza del ácido (Ecuación 12.49).

$$B(OH)_3(aq) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons [B(OH)_4]^-(aq) + [H_3O]^+(aq)$$

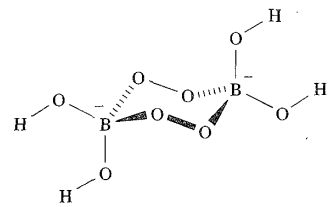
$$pK_a = 9.1 \qquad (12.48)$$



(12.49)

Existen muchos aniones borato y boratos metálicos tales como *colemanita* ($Ca[B_3O_4(OH)_3]\cdot H_2O$), *bórax* ($Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 8H_2O$), *kernita* ($Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 2H_2O$) y *ulexita* ($NaCa[B_5O_6(OH)_6]\cdot 5H_2O$) se encuentran en la naturaleza. Las estructuras en estado sólido de los boratos están bien establecidas y la Figura 12.17 muestra aniones seleccionados. En los grupos planos BO_3, B–O $\approx$ 136 pm, pero en las unidades tetraédricas BO_4, B–O $\approx$ 148 pm. Este aumento es similar al observado al pasar de BF_3 a $[BF_4]^-$ (*véase*) y sugiere que el enlace π B–O que implica pares solitarios del O está presente en las unidades *planas* BO_3. Esto se pierde al pasar a una unidad BO_4 tetraédrica. Mientras que los datos del estado sólido son abundantes, se conoce menos sobre la naturaleza de los aniones borato en disolución acuosa. Es posible distinguir entre B trigonal plano y tetraédrico utilizando espectroscopía ^{11}B-RMN y los datos demuestran que las especies que contienen solo B con coordinación 3 son inestables en disolución y se convierten rápidamente en especies de B con coordinación 4. Las especies presentes en disolución dependen también del pH y de la temperatura.

La reacción de $B(OH)_3$ con Na_2O_2 o de boratos con H_2O_2, da peroxoborato de sodio (normalmente denominado perborato de sodio). Éste es un importante constituyente del detergente en polvo porque se hidroliza en agua para dar H_2O_2 y así es un agente decolorante. A escala industrial, el peroxoborato de sodio se fabrica a partir de $Na_2B_4O_7$ por oxidación electrolítica. La estructura en estado sólido del peroxoborato de sodio se ha determinado por difracción de rayos X y contiene el anión **12.21**; el compuesto se formula como $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4]\cdot 6H_2O$.



(12.21)

Óxidos, oxoácidos, oxoaniones e hidróxidos de aluminio

El óxido de aluminio se encuentra en dos formas principales: alúmina α (*corindón*) y γ-Al_2O_3 (*alúmina activada*). La estructura en estado sólido de α-Al_2O_3 consiste en una disposición hcp de iones O^{2-} en la que los cationes ocupan dos tercios de las posiciones intersticiales octaédricas. La alúmina a es extraordinariamente dura y relativamente poco reactiva; su densidad (4.0 g cm^{-3}) excede la de α-Al_2O_3 (3.5 g cm^{-3}) que tiene una estructura de espinela defectuosa (*véanse* y). La forma α se obtiene por deshidratación de $Al(OH)_3$ o AlO(OH) a ≈1300 K, mientras que la deshidratación de γ-AlO(OH) por debajo de 720 K da γ-Al_2O_3. Tanto $Al(OH)_3$ como AlO(OH) se encuentra como minerales: *diaspora*, α-AlO(OH), *boehmita*, γ-AlO(OH) y *gibbsita*, γ-$Al(OH)_3$; α-$Al(OH)_3$ (*bayerita*) no se encuentra en la naturaleza pero puede prepararse por medio de la Reacción 12.50. Cuando se añade NH_3 a disoluciones de sales de Al, se forman precipitados de γ-AlO(OH).

$$2Na[Al(OH)_4](aq) + CO_2(g) \rightarrow 2Al(OH)_3(s) + Na_2CO_3(aq) + H_2O(l) \quad (12.50)$$

Las propiedades catalíticas y adsorbentes de γ-Al_2O_3, AlO(OH) y $Al(OH)_3$ hacen que este grupo de compuestos sea de gran valor comercial. Uno de los usos del $Al(OH)_3$ es como *mordiente*, es decir, absorbe los tintes y se utiliza para fijarlos al tejido. La naturaleza anfótera de γ-Al_2O_3 y $Al(OH)_3$ se ilustra en las Reacciones 12.51-12.54; la Ecuación 12.53 muestra la formación de un *aluminato* cuando $Al(OH)_3$ se disuelve en exceso de álcali.

$$\gamma\text{-}Al_2O_3 + 3H_2O + 2[OH]^- \rightarrow 2[Al(OH)_4]^- \quad (12.51)$$

$$\gamma\text{-}Al_2O_3 + 3H_2O + 6[H_3O]^+ \rightarrow 2[Al(H_2O)_6]^{3+} \quad (12.52)$$

$$Al(OH)_3 + [OH]^- \rightarrow [Al(OH)_4]^- \quad (12.53)$$

$$Al(OH)_3 + 3[H_3O]^+ \rightarrow [Al(H_2O)_6]^{3+} \quad (12.54)$$

Para su uso como fases estacionarias en cromatografía se dispone comercialmente de formas ácidas, neutras o básicas de alúmina.

Las propiedades eléctricas y/o magnéticas de varios óxidos mixtos de Al y otros metales que incluyen miembros de la familia de la espinela (*véase*) y β-alúmina de sodio (*véase*) tienen aplicaciones industriales muy importantes. En esta sección, destacamos $Ca_3Al_2O_6$ por su papel en la fabricación del cemento y porque contiene un ion aluminato dis-

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

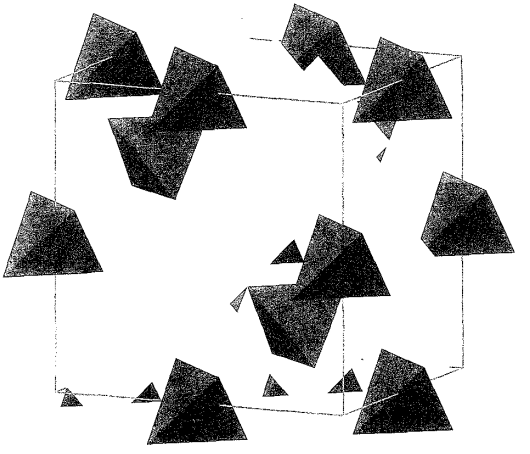
Cuadro 12.6 Redes de espinela «normal» e «inversa»

Un grupo numeroso de minerales llamados *espinelas* tienen la fórmula general AB_2X_4 en la cual X lo más normal es que sea oxígeno y los estados de oxidación de los metales A y B son +2 y +3, respectivamente; los ejemplos incluyen $MgAl_2O_4$ (*espinela*, del cual deriva el nombre de este grupo estructural), $FeCr_2O_4$ (*cromita*) y Fe_3O_4 (*magnetita*, un óxido mixto de Fe(II) y Fe(III)). La familia de la espinela también incluye sulfuros, seleniuros y telururos y pueden contener iones metálicos en estados de oxidación +4 y +2, por ejemplo $TiMg_2O_4$, normalmente escrito como Mg_2TiO_4. La discusión siguiente se centra en compuestos tipo espinela que contienen iones A^{2+} y B^{3+}.

La red de espinela no es geométricamente sencilla pero puede considerarse en términos de una disposición de empaquetamiento cúbico compacto de iones O^{2-} en la que un octavo de los huecos tetraédricos está ocupado por iones A^{2+} y la mitad de los huecos octaédricos está ocupada por iones B^{3+}. La celda unidad contiene ocho unidades fórmula, es decir, $[AB_2X_4]_8$.

Algunos óxidos metálicos mixtos AB_2X_4 en los cuales al menos uno de los metales es un elemento del bloque *d* (por ejemplo, $CoFe_2O_4$) poseen una estructura de *espinela inversa* que deriva de la red de espinela intercambiando las posiciones de los iones A^{2+} con la mitad de los iones B^{3+}.

La ocupación de posiciones octaédricas puede ser ordenada o al azar y los tipos de estructura no pueden simplemente dividirse en «normal» o «inversa». Se utiliza el parámetro λ para proporcionar información sobre la distribución de cationes en los huecos intersticiales de la disposición de empaquetamiento compacto de los iones X^{2-}; λ indica la proporción de iones B^{3+} que ocupan huecos *tetraédricos*. Para una espinela normal, λ = 0; para una espinela inversa, λ = 0.5. Así, para $MgAl_2O_4$, λ = 0 y para $CoFe_2O_4$, λ = 0.5. Otros compuestos de tipo espinela tienen valores de λ entre 0 y 0.5; por ejemplo, para $MgFe_2O_4$, λ = 0.45 y para $NiAl_2O_4$, λ = 0.38. Discutiremos los factores que gobiernan la preferencia por una estructura de espinela normal o inversa en la **Sección 20.9**.



Estructura de espinela inversa del Fe_3O_4 que muestra la celda unidad y los ambientes tetraédrico y octaédrico de los centros de Fe. El vértice de cada tetraedro y octaedro está ocupado por un átomo de O.

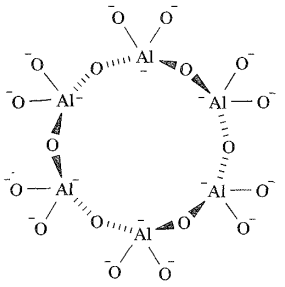
APLICACIONES

Cuadro 12.7 Las inusuales propiedades del óxido de indio y estaño (ITO)

El óxido de indio y estaño (ITO) es óxido de indio dopado con óxido de estaño. Una película fina de ITO tiene propiedades comerciales valiosas: es transparente, conductor eléctrico y refleja la radiación IR. Las aplicaciones del ITO son variadas. Se utiliza como material de recubrimiento en los visualizadores de pantalla plana de los ordenadores, para recubrir paneles de vidrio en arquitectura y en dispositivos electrocromáticos. El recubrimiento de los parabrisas de automóviles y aviones y de las ventanas traseras de los automóviles les permite calentarse eléctricamente a efectos de deshielo. Una película delgada de ITO (o material relacionado) en la cubierta de la cabina de mando de un avión, tal como el avión *stealth*, hace que esta parte del avión sea silenciosa al radar, contribuyendo al sofisticado diseño que permite al avión *stealth* no ser detectado por el radar.

Información relacionada: véase **Cuadro 22.4** – *Ventanas electrocromáticas «inteligentes».*

creto. Los aluminatos de calcio se preparan a partir de CaO y Al_2O_3, dependiendo el producto de la estequiometría de los reactantes; $Ca_3Al_2O_6$ comprende iones Ca^{2+} y $[Al_6O_{18}]^{18-}$ y es un componente mayoritario del cemento Portland. El ion cíclico $[Al_6O_{18}]^{18-}$, **12.22**, es isoestructural de $[Si_6O_{18}]^{12-}$ (*véase*) y la presencia de estas unidades en la red en estado sólido imparte una estructura muy abierta que facilita la formación de hidratos, una propiedad crucial para el fraguado del cemento.



(12.22)

Óxidos de Ga, In y Tl

Los óxidos y compuestos relacionados de los metales más pesados del grupo 13 requieren menos atención que los de Al. El galio, como el Al, forma más de un polimorfo de Ga_2O_3, GaO(OH) y $Ga(OH)_3$ y los compuestos son anfóteros. Esto contrasta con la naturaleza básica de In_2O_3, InO(OH) e $In(OH)_3$. El talio es único en el grupo al exhibir un óxido para el estado M(I): el Tl_2O se forma al calentar Tl_2CO_3 en N_2 y reacciona con agua (Ecuación 12.55).

$$Tl_2O + H_2O \rightarrow 2TlOH \qquad (12.55)$$

El talio(III) forma el óxido Tl_2O_3, pero no un hidróxido sencillo. El Tl_2O_3 es insoluble en agua y se descompone en medio ácido. En disolución concentrada de NaOH y en presencia de $Ba(OH)_2$, el óxido hidratado $Tl_2O_3 \cdot xH_2O$ forma $Ba_2[Tl(OH)_6]OH$. En estado sólido, los iones $[Tl(OH)_6]^{3-}$ están conectados a los iones Ba^{2+} y $[OH]^-$ para dar una estructura relacionada con la de K_2PtCl_6 (*véase*).

12.8 Compuestos que contienen nitrógeno

La unidad BN es isoelectrónica de C_2 y existen muchos sistemas de boro-nitrógeno análogos de carbono. Por más útil que sea esta analogía *estructuralmente*, un grupo BN *no* imita a una unidad CC *químicamente* y las razones para esta diferencia pueden entenderse considerando los valores de electronegatividad χ^P (B) = 2.0, χ^P (C) = 2.6 y χ^P (N) = 3.0.

Nitruros

El nitruro de boro, BN, es un compuestos resistente (punto de sublimación = 2603 K), bastante inerte químicamente que se utiliza como material cerámico (por ejemplo, en la fabricación de crisoles). Las rutas preparativas incluyen reacciones a elevada temperatura del bórax con $[NH_4]Cl$, B_2O_3 con NH_3 y $B(OH)_3$ con $[NH_4]Cl$. Puede prepararse nitruro de boro de pureza elevada por reacción de NH_3 con BF_3 o BCl_3. La fabricación de películas finas de BN se describe en la Sección 27.6. La forma común del nitruro de boro tiene una estructura ordenada en capas que contiene anillos hexagonales (Figura 12.18, compárese con Figura 13.4). Las capas están dispuestas de manera que un átomo de B de una capa esté situado justo sobre un átomo de N de la siguiente y así sucesivamente. Las distancias B–N dentro de una capa son mucho más cortas que entre capas (Figura 12.18) y, en la Tabla 12.2, se comparan con las de otras especies B–N. Los enlaces B–N son más cortos que en aductos tales como $Me_3N \cdot BBr_3$ en el cual puede asignarse un enlace sencillo boro-nitrógeno e implica la presencia de enlace π en BN que resulta del solapamiento entre orbitales perpendiculares 2*p* del N (ocupados) y 2*p* del B (vacíos). La distancia *intercapas* de 330 pm es consistente con interacciones de van der Waals y el nitruro de boro actúa como un buen lubricante, pareciéndose de esta forma al grafito. A diferencia del grafito, BN es blanco y un aislante. Esta diferencia puede interpretarse en términos de la teoría de bandas (*véase*) siendo el espacio interbandas en el nitruro de boro considerablemente mayor que en el grafito debido a la polaridad del enlace B–N.

El calentamiento de la forma en capas de BN a $\approx$2000 K y >50 kbar de presión en presencia de cantidades catalíticas de Li_3N o Mg_3N_2 lo convierte en un polimorfo más denso, BN cú-

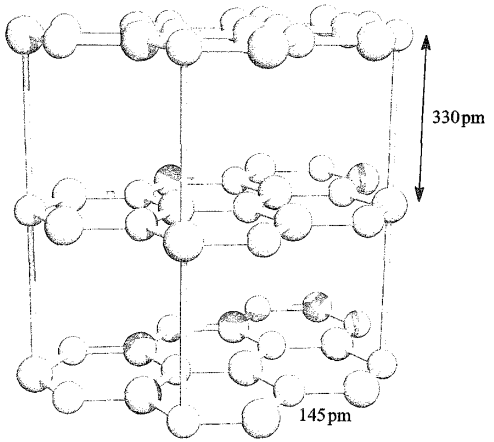


Fig. 12.16 Parte de la estructura en capas del polimorfo común del nitruro de boro, BN. Los anillos hexagonales de capas adyacentes están situados uno sobre otro de manera que los átomos de B y N estén eclipsados. Esto se recalca con las líneas amarillas.

bico, con la estructura de la blenda de zinc (*véase*). La Tabla 12.2 muestra que la distancia del enlace B–N en el BN cúbico es similar a la de los aductos $R_3N \cdot BR_3$ y mayor que la de la forma en capas del nitruro de boro; esto apoya adicionalmente la existencia de enlace π dentro de las capas de este último. Estructuralmente, la forma cúbica del BN se parece al diamante (Figura 5.19) y los dos materiales son casi igual de duros; el BN cúbico cristalino se llama *borazon* y se utiliza como abrasivo. Se forma un tercer polimorfo del nitruro de boro con una red de wurtzita por compresión de la forma en capas a $\approx$12 kbar.

Entre los metales del grupo 13, solo el Al reacciona directamente con N_2 (a 1020 K) para formar un nitruro; AlN tiene una red de wurtzita y se hidroliza a NH_3 con álcali diluido en caliente. Los nitruros de galio e indio también cristalizan con la estructura de wurtzita y son más reactivos que sus homólogos de B o Al. La importancia de los nitruros de metales del grupo 13 y de los compuestos relacionados MP, MAs y MSb (M = Al, Ga, In) reside en sus aplicaciones en la industria de los semiconductores (*véase también*).

Nitruros de boro ternarios

Los nitruros de boro ternarios (es decir, compuestos del tipo $M_xB_yN_z$) son una incorporación relativamente nueva a la química del boro-nitrógeno. La reacción a temperatura elevada del BN hexagonal con Li_3N o Mg_3N_2 conduce a Li_3BN_2 y Mg_3BN_3, respectivamente. La Reacción 12.56 se utiliza para preparar Na_3BN_2 por la dificultad de disponer de Na_3N como producto de partida (*véase*).

$$2Na + NaN_3 + BN \xrightarrow{1300\ K,\ 4\ GPa} Na_3BN_2 + N_2 \quad (12.56)$$

Las determinaciones estructurales para Li_3BN_2, Na_3BN_2 y Mg_3BN_3, confirman la presencia de iones discretos $[BN_2]^{3-}$ y, por tanto, Mg_3BN_3 está mejor formulado como $(Mg^{2+})_3[BN_2]^{3-}(N^{3-})$. El ion $[BN_2]^{3-}$ (**12.23**) es isoelectrónico e isoestructural del CO_2.

$$\bar{N}=\bar{B}=\bar{N} \qquad (12.23)$$

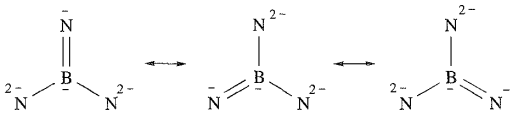
Los nitruros de boro ternarios que contienen iones metálicos del bloque *d* no están bien representados. Por el contrario, los compuestos de metales lantánidos están bien establecidos e incluyen $Eu_3(BN_2)_2$, $La_3[B_3N_6]$, $La_5[B_3N_6][BN_3]$ y $Ce_3[B_2N_4]$ que se formulan suponiendo iones $[BN_2]^{3-}$, $[BN_3]^{6-}$, $[B_2N_4]^{8-}$ y $[B_3N_6]^{9-}$. Estos compuestos nitruroborato pueden formarse calentando (>1670 K) mezclas de metal lantánido en polvo, nitruro metálico y BN hexagonal o por reacciones de metátesis entre Li_3BN_2 y $LaCl_3$. Los iones $[BN_3]^{6-}$ y $[B_2N_4]^{8-}$ son análogos isoelectrónicos de $[CO_3]^{2-}$ y $[C_2O_4]^{2-}$, respectivamente. Los enlaces B–N en $[BN_3]^{6-}$ son equivalentes y el diagrama **12.24** muestra un conjunto de estructuras de resonancia que concuerda con esta observación. El enlace también puede describirse en términos de un modelo de enlace deslocalizado que implica interacciones π entre orbitales N 2*p* y B 2*p*. De forma similar, se necesitan conjuntos de estructuras de resonancia o modelos de enlace deslocalizado para describir el

Tabla 12.2 Distancias de enlace boro-nitrógeno en especies neutras seleccionadas; todos los datos provienen de estudios de difracción de rayos X ($\leq$298 K).

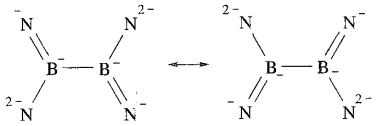
Especie	Distancia B–N	Comentario
$Me_3N \cdot BBr_3$	160.2	Enlace sencillo
$Me_3N \cdot BCl_3$	157.5	Enlace sencillo
$(BN)_n$ cúbico	157	Enlace sencillo
$(BN)_n$ hexagonal	144.6	Distancia intracapa, *véase* ; algo de contribución π
$B(NMe_2)_3$	143.9	Algo de contribución π
$Mes_2\bar{B}=\overset{+}{N}H_2$	137.5	Enlace doble
$Mes_2\bar{B}=\overset{+}{N}=\bar{B}Mes_2$‡	134.5	Enlace doble
$^tBu\bar{B}\equiv\overset{+}{N}{}^tBu$	125.8	Enlace triple

‡Mes = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$.

enlace en $[B_2N_4]^{8-}$ (**12.25**) y $[B_3N_6]^{9-}$ (*véase* al final del capítulo).

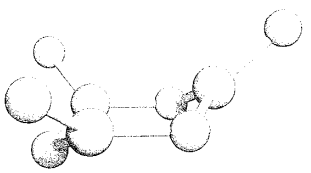


(12.24)



(12.25)

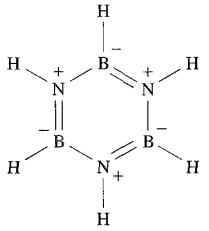
Las estructuras en estado sólido de $La_3[B_3N_6]$, $La_5[B_3N_6][BN_3]$ y $La_6[B_3N_6][BN_3]N$ muestran que el ion $[B_3N_6]^{9-}$ contiene un anillo de seis miembros B_3N_3 con una conformación de silla (diagrama **12.26**, los átomos de B se muestran en naranja). Cada átomo de boro está en un ambiente plano, lo que le permite participar en enlace π con el nitrógeno.



(12.26)

Especies moleculares que contienen enlaces B–N o B–P

Ya hemos descrito la formación de enlaces sencillos B–N en aductos $R_3N \cdot BH_3$ y ahora vamos a extender la discusión para incluir compuestos con enlaces múltiples boro-nitrógeno.



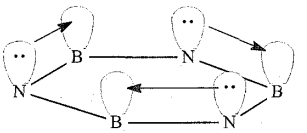
(12.27)

El anillo hexagonal B_3N_3 en forma de capas del nitruro de boro aparece en un grupo de compuestos denominados *boracenos*. El compuesto precursor $(HBNH)_3$, **12.27**, es isoelectrónico e isoestructural del benceno. Se prepara según la Reacción 12.57, a partir de B_2H_6 (Figura 12.7) o a partir del *B*-cloro derivado, preparado a su vez a partir de BCl_3 (Ecuación 12.58).

$$NH_4Cl + Na[BH_4] \xrightarrow{-NaCl,\ -H_2} H_3N \cdot BH_3 \xrightarrow{\Delta} (HBNH)_3 \qquad (12.57)$$

$$BCl_3 + 3NH_4Cl \xrightarrow{420\ K,\ C_6H_5Cl} (ClBNH)_3 \xrightarrow{Na[BH_4]} (HBNH)_3 \qquad (12.58)$$

El uso de un cloruro de alquilamonio en lugar de NH_4Cl en la Reacción 12.58 conduce a la formación de un *N*-alquil derivado $(ClBNR)_3$ que puede convertirse en $(HBNR)_3$ por tratamiento con $Na[BH_4]$.



El boraceno es un líquido incoloro (pf 215 K, pe 328 K) con olor aromático y propiedades *físicas* que se parecen a las del benceno. Las distancias B–N en el anillo plano B_3N_3 son iguales (144 pm) y cercanas a las de la forma en capas del BN (Tabla 12.2). Esto es consistente con una deslocalización sustancial, pero no completa, de los pares solitarios de los N en el anillo tal como se representa en **12.28**. La estructura **12.27** da una forma de resonancia del boraceno, análoga a la estructura de Kekulé para el benceno. A pesar de la distribución de la carga formal, la consideración de la electronegatividad relativa de B ($\chi^P = 2.0$) y N ($\chi^P = 3.0$) indica que el B es susceptible de ataque por los nucleófilos mientras que el N atrae a los electrófilos (Figura 12.19). Así, la reactividad del boraceno contrasta nítidamente con la del benceno, aunque hay que recordar que C_6H_6 es *cinéticamente* inerte frente a la adición de, por ejemplo, HCl y H_2O. Las Ecuaciones 12.59 y 12.60 dan reacciones representativas del boraceno; la notación de la fórmula indica la naturaleza de los sustituyentes *B* o *N*, por ejemplo $(ClHBNH_2)_3$ contiene Cl unido a B.

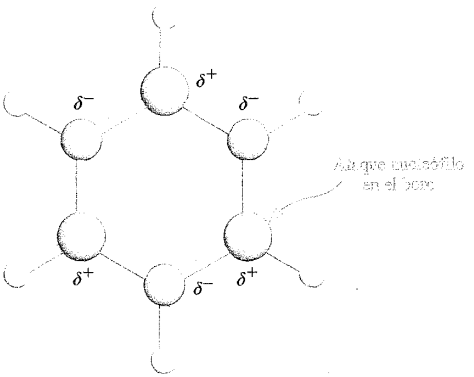


Fig. 12.19 En el boraceno, la diferencia de electronegatividad entre boro y nitrógeno lleva a una distribución de la carga que hace a los átomos de B (mostrados en naranja) y de N (mostrados en azul) susceptibles, respectivamente, al ataque de nucleófilos y electrófilos.

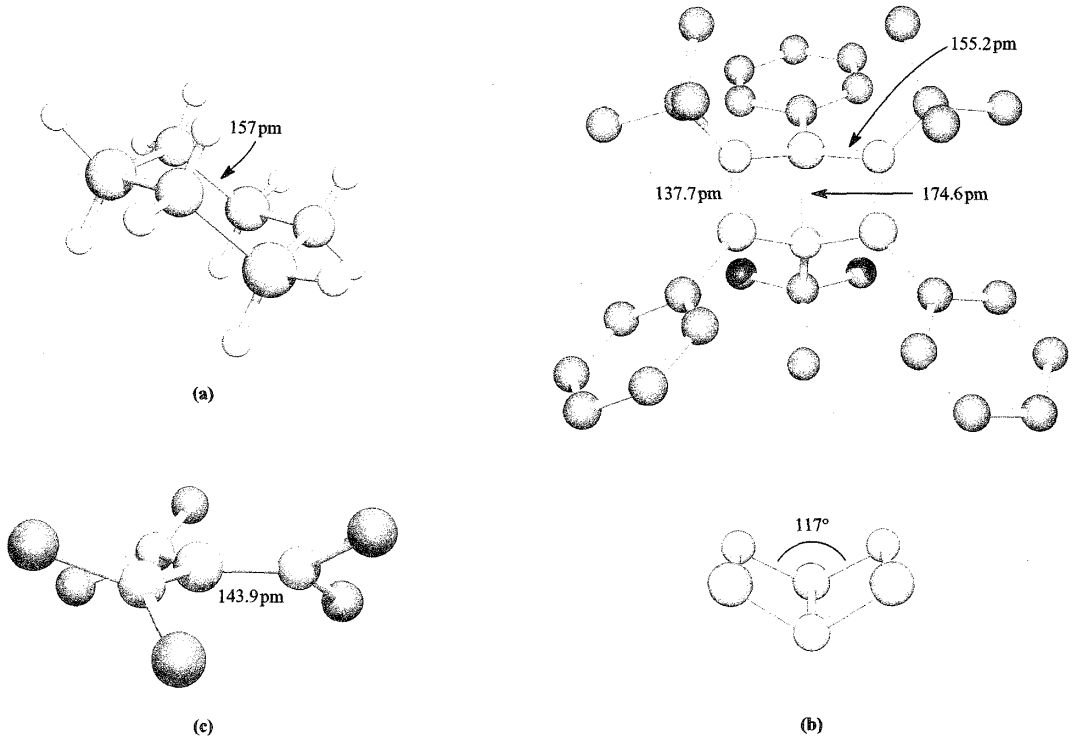
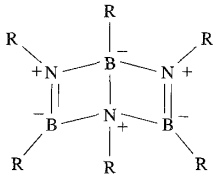


Fig. 12.20 Estructuras (determinadas por difracción de rayos X) de (a) $B_3N_3H_{12}$ [P. W. R. Corfield *et al.* (1973) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, p. 1480], (b) derivado de boraceno de Dewar *N,N',N''*-^{t}Bu$_3$-*B,B'B''*-$Ph_3B_3N_3$ [P. Paetzold *et al.* (1991) *Z. Naturforsch., Teil B*, vol. 46, p. 853], (c) $B(NMe_2)_3$ [G. Schmid *et al.* (1982) *Z. Naturforsch., Teil B*, vol. 37, p. 1230, estructura determinada a 157 K]; los átomos de H en (b) y (c) se han omitido. Código de colores: B, naranja; N, azul; C, gris; H, blanco.

$$(HBNH)_3 + 3HCl \rightarrow (ClHBNH_2)_3 \quad \textit{reacción de adición} \qquad (12.59)$$

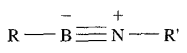
$$(HBNH)_3 + 3H_2O \rightarrow \{H(HO)BNH_2\}_3 \quad \textit{reacción de adición} \qquad (12.60)$$

Todos los productos de estas reacciones poseen conformación de silla (compárese con el ciclohexano) y el tratamiento de $(ClHBNH_2)_3$ con $Na[BH_4]$ conduce a la formación de $(H_2BNH_2)_3$ (Figura 12.20a).

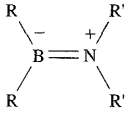


(12.29)

Los derivados de boraceno de Dewar **12.29** pueden estabilizarse introduciendo sustituyentes impedidos estéricamente. La Figura 12.20b muestra la estructura de *N,N',N''*-^{t}Bu$_3$-*B,B',B''*-$Ph_3B_3N_3$; la conformación de «libro abierto» del esqueleto B_3N_3 se parece a la de la unidad C_6 del benceno de Dewar. Comparando las distancias de enlace de la Figura 12.20b con las de la Tabla 12.2, vemos que el enlace central B–N en **12.29** es más largo que un enlace sencillo típico, las cuatro distancias de 155 pm (Figura 12.20b) están próximas a las esperadas para enlaces sencillos y las dos longitudes de enlace B-N que quedan corresponden a enlaces dobles. Los boracenos de Dewar se preparan por ciclotrimerización de iminoboranos RBNR' (**12.30**), aunque los procesos de ciclooligomerización no son sencillos.† No se conoce una familia de compuestos RBNR' y pueden hacerse cinéticamente estables con respecto a la oligomerización por medio de la introducción de sustituyentes voluminosos y/o manteniendo bajas temperaturas. Pueden prepararse por eliminación de una especie adecuada a partir de compuestos del tipo **12.31** (por ejemplo, Reacción 12.61) y poseen enlaces B–N muy cortos (Tabla 12.2), lo que está de acuerdo con el carácter de triple enlace.

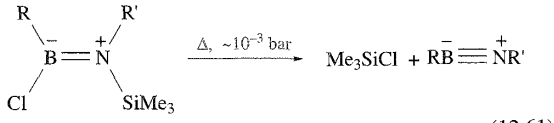


(12.30)



(12.31)

† Para una explicación detallada, *véase*: P. Paetzold (1987) *Advances in Inorganic Chemistry*, vol. 31, p. 123.



(12.61)

Los compuestos **12.31** pueden prepararse por reacciones como 12.62 o 12.63 y la Reacción 12.64 se ha utilizado para preparar Mes_2BNH_2 que ha sido caracterizado estructuralmente. La distancia B–N en Mes_2BNH_2 (Tabla 12.2), implica un doble enlace y los planos que contienen las unidades C_2B y NH_2 están cercanas a ser coplanares como es necesario para un solapamiento eficaz de los orbitales atómicos $2p$ de B y N en la formación de enlaces π.

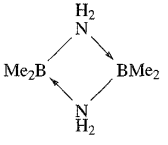
$$M[BH_4] + [R_2NH_2]Cl \rightarrow H_2BNR_2 + MCl + 2H_2 \quad (12.62)$$

$$R_2BCl + R'_2NH + Et_3N \rightarrow R_2BNR'_2 + [Et_3NH]Cl \quad (12.63)$$

$$Mes_2BF \xrightarrow[-NH_4F]{NH_3 \text{ líquido, } Et_2O} Mes_2BNH_2 \quad (12.64)$$

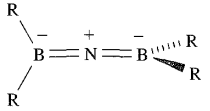
Mes = mesitilo

Al tratar de la formación de enlaces π B–N, resulta instructivo considerar la estructura de $B(NMe_2)_3$. Como muestra la Figura 12.20c, cada átomo de B y de N está en un ambiente trigonal plano y las distancias de enlace B–N indican carácter parcial π (Tabla 12.2) tal como era de esperar. Además, en la estructura en estado sólido, el giro de las unidades NMe_2, que se ve claramente en la Figura 12.20c, no favorece un solapamiento eficaz de los orbitales atómicos $2p$-$2p$. Es de suponer que dicho giro sea el resultado de interacciones de tipo estérico y la estructura observada de $B(NMe_2)_3$ proporciona un ejemplo interesante de equilibrio sutil entre efectos estéricos y electrónicos.



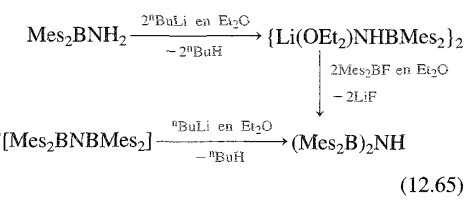
(12.32)

Con sustituyentes menos voluminosos, los compuestos **12.31** dimerizan con facilidad. Por ejemplo, Me_2BNH_2 forma el ciclodímero **12.32**. Mientras Me_2BNH_2 es un gas a temperatura ambiente (pe 274 K) y reacciona rápidamente con el H_2O, el dímero **12.32** tiene un punto de fusión de 282 K y es estable cinéticamente frente a la hidrólisis en agua.



(12.33)

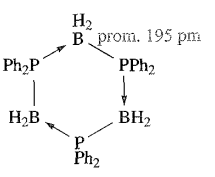
Los compuestos **12.30** y **12.31** son análogos a los alquinos y alquenos, respectivamente. Los análogos de aleno, **12.33**, también pueden prepararse, por ejemplo por la Reacción 12.65. Los datos cristalográficos para $[Mes_2BNBMes_2]^-$ revelan longitudes de enlace B–N consistentes con un carácter de doble enlace (Tabla 12.2) y la presencia de enlace π B–N está apoyada además por el hecho de que los planos que contienen las unidades C_2B son perpendiculares entre sí, tal como se muestra en la estructura **12.33**.



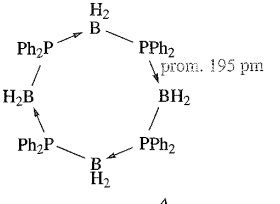
(12.65)

También se conocen compuestos con enlaces B–P y parte de la química de estas especies se asemeja a la de los compuestos que contienen enlaces B–N, descritos anteriormente. Sin embargo, hay diferencias significativas, siendo una de las principales que no ha sido aislado ningún análogo de boraceno con fósforo. Se conocen monómeros del tipo $R_2BPR'_2$ análogos a **12.31** donde R y R′ son sustituyentes voluminosos.

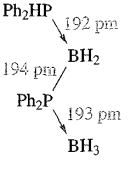
A 420 K, el aducto $Me_2PH \cdot BH_3$ experimenta deshidrogenación para dar $(Me_2PBH_2)_3$ como producto mayoritario y $(Me_2PBH_2)_4$ como producto minoritario. Los datos estructurales para los análogos con sustituyentes fenilo de estos compuestos muestran que, en estado sólido, **12.34** y **12.35** adoptan conformaciones silla y bote-bote, respectivamente. Estos compuestos cíclicos pueden obtenerse también calentando $Ph_2PH \cdot BH_3$ a 400 K en presencia de una cantidad catalítica del compuesto de rodio(I) $[Rh_2(\mu\text{-}Cl)_2(cod)_2]$ (*véase* para el ligando cod). Sin embargo, a temperaturas más bajas (360 K), la ciclación está impedida y el producto es $Ph_2PHBH_2PPh_2BH_3$ (**12.36**).



(12.34)



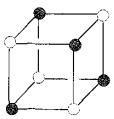
(12.35)



(12.36)

Especies moleculares que contienen enlaces metal del grupo 13-nitrógeno

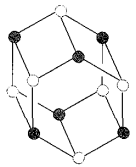
La formación de enlaces M–N coordinados (M = elemento más pesado del grupo 13) se ilustra en varios complejos tales como *trans*-$[GaCl_2(py)_4]^+$ y en $(Me_2AlNMe_2)_2$, que tiene una estructura cíclica análoga a **12.32**. La formación de enlaces coordinados también da una serie de compuestos clúster Al_xN_y por medio



● = AlR
○ = NR'

$(RAlNR')_4$

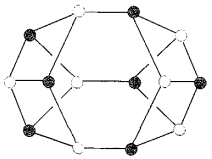
por ej. R = H, R' = ^{i}Pr, ^{t}Bu
R = Me, Et; R' = ^{i}Pr



● = AlR
○ = NR'

$(RAlNR')_6$

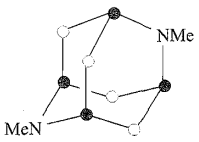
por ej. R = H, R' = ^{n}Pr, ^{i}Pr
R = Me, Et; R' = ^{i}Pr



● = AlR
○ = NR'

$(RAlNR')_7$

por ej. R = Me, R' = Me, Et



● = AlCl
○ = NMe_2

$(AlCl)_4(NMe_2)_4(NMe)_2$

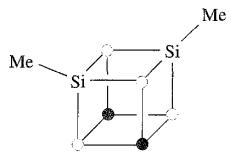
Fig. 12.21 Estructura de algunos compuestos clúster representativos de aluminio-nitrógeno. Los esquemas de enlace localizado son apropiados para todas las jaulas (*véase* al final del capítulo).

de reacciones como 12.66 y 12.67; en la Figura 12.21 se muestran las estructuras de grupos seleccionados de clústers y el enlace en los compuestos jaula Al_xN_y se razona en términos de esquemas localizados.

$$n\mathrm{M[AlH_4]} + n\mathrm{R'NH_2} \rightarrow (\mathrm{HAlNR'})_n + n\mathrm{MH} + 2n\mathrm{H_2}$$
$$\mathrm{M = Li, Na} \qquad (12.66)$$

$$n\mathrm{AlR_3} + n\mathrm{R'NH_2} \rightarrow (\mathrm{RAlNR'})_n + 2n\mathrm{RH} \qquad (12.67)$$

Se conocen varios compuestos jaula relacionados que contienen Ga así como unos pocos clústers Tl–N, por ejemplo $Tl_2(MeSi)_2(N^tBu)_4$, **12.37**. Sin embargo, en este último y en compuestos relacionados, los átomos de Tl no llevan sustituyentes terminales, otra manifestación del efecto termodinámico del par inerte 6*s* (*véase*).



● = Tl
○ = N^tBu

(12.37)

Los compuestos con enlaces múltiples del tipo observado para el boro, no son una característica de los últimos elementos del grupo 13.

12.9 Del aluminio al talio: sales de oxoácidos, química en disolución acuosa y complejos

Sulfato de aluminio y alumbres

Las oxosales solubles de Al más importantes son sin duda $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ y los sulfatos dobles $MAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (*alumbres*). En los alumbres, M^+ es normalmente K^+, Rb^+, Cs^+ o $[NH_4]^+$, pero también existen compuestos de Li^+, Na^+ y Tl^+; el Al^{3+} puede sustituirse por otro ion M^{3+}, pero su tamaño debe ser comparable y los posibles metales son Ga, In (pero no Tl), Ti, V, Cr, Mn, Fe y Co. El ion sulfato en un alumbre puede ser sustituido por $[SeO_4]^{2-}$. Los alumbres se encuentran en la naturaleza en *pizarras de alumbre*, pero son bien conocidos en experimentos de crecimiento de cristales; son característicos los preciosos cristales octaédricos, por ejemplo de $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, incoloro o $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, morado. El color morado de este último surge de la presencia del ion $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ y, en todos los alumbres, el ion M^{3+} está coordinado octaédricamente con seis ligandos agua. Las restantes moléculas de agua se mantienen en la red cristalina por enlace de hidrógeno y conectan los cationes hidratados con los aniones. El sulfato de aluminio se utiliza en la purificación del agua (*véase*) para la eliminación de fosfatos y materia coloidal, cuya coagulación está facilitada por la elevada carga del catión Al^{3+}. Se sospecha, sin embargo, que la ingesta de sales de Al por el hombre provoca la enfermedad de Alzheimer.

Un *alumbre* tiene la fórmula general $M^{I}M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Iones aqua

Los iones aqua M^{3+} (M = Al, Ga, In, Tl) son ácidos (*véase*) y la acidez aumenta al bajar en el grupo. Las disoluciones de sus sales están considerablemente hidrolizadas y las sales de ácidos débiles (por ejemplo, carbonatos y cianuros) no pueden existir en disolución acuosa. Estudios de espectroscopía de RMN en disolución muestran que, en medio ácido, Al(III) está presente como $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ octaédrico, pero elevar el pH conduce a la formación de especies poliméricas tales como $[Al_2(OH)_2]^{4+}$ y $[Al_7(OH)_{16}]^{5+}$ hidratados. Un aumento adicional del pH causa la precipitación de $Al(OH)_3$ y, en disolución alcalina, están presentes los aniones aluminato $[Al(OH)_4]^-$ (tetraédrico) y $[Al(OH)_6]^{3-}$ (octaédrico) y especies poliméricas como $[(HO)_3Al(\mu\text{-}O)Al(OH)_3]^{2-}$. La química en disolución acuosa del Ga(III) se parece a la del Al(III), pero estos últimos metales no son anfóteros (*véase*).

Reacciones redox en disolución acuosa

Los potenciales de reducción estándar de los pares M^{3+}/M (Tabla 12.1) muestran que $Al^{3+}(aq)$ se reduce con mucha menor fa-

cilidad en disolución acuosa que los últimos iones M^{3+}. Esto puede atribuirse en parte a la energía de Gibbs de hidratación más negativa del ion Al^{3+}, más pequeño, pero un factor importante que contribuye (Esquema 12.68) a diferenciar entre los valores de E° para los pares Al^{3+}/Al y Ga^{3+}/Ga es el aumento considerable de la suma de las tres primeras energías de ionización (Tabla 12.1).

$$M^{3+}(aq) \xrightarrow{-\Delta H^\circ_{hid}} M^{3+}(g) \xrightarrow{-\Sigma EI_{1-3}} M(g) \xrightarrow{-\Delta H^\circ_a} \quad (12.68)$$

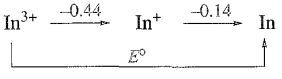
Aunque puede obtenerse In(I) en bajas concentraciones por oxidación de un ánodo de In en $HClO_4$ diluido, la disolución desprende H_2 rápidamente y se forma In(III). Se ha medido un valor de -0.44 V para el par In^{3+}/In^+ (Ecuación 12.69).

$$In^{3+}(aq) + 2e^- \rightarrow In^+(aq) \qquad E^\circ = -0.44 \text{ V} \quad (12.69)$$

Para el par $Ga^{3+}(aq)/Ga^+(aq)$, se ha determinado el valor de $E^\circ = -0.75$ V y, por tanto, los estudios de Ga^+ acuoso son raros debido a la facilidad de oxidación de Ga^+ a Ga^{3+}. El compuesto $Ga^+[GaCl_4]^-$ (*véase* el final de la) puede utilizarse como fuente de Ga^+ en disolución acuosa, pero es muy inestable y reduce rápidamente a $[I_3]^-$, Br_2 acuoso, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ y $[Fe(bpy)_3]^{3+}$.

Ejemplo resuelto 12.6 Diagramas de potencial

El diagrama de potencial para el indio en disolución ácida (pH = 0) se da a continuación con los potenciales redox estándar en V:



Determinar el valor de E° para el par In^{3+}/In^+.

El método más riguroso consiste en determinar ΔG° (298 K) para cada etapa y calcular después E° para el par In^{3+}/In^+. Sin embargo, no es necesario evaluar ΔG° para cada etapa; en su lugar, se dejan los valores de ΔG° en función de la constante de Faraday (*véase*).

La reducción de In^{3+} a In^+ es un proceso de dos electrones:

$$\Delta G^\circ_1 = -[2 \times F \times (-0.44)] = +0.88F \text{ J mol}^{-1}$$

La reducción de In^+ a In es un proceso de un electrón:

$$\Delta G^\circ_2 = -[1 \times F \times (-0.14)] = +0.14F \text{ J mol}^{-1}$$

A continuación, se calcula ΔG° para la reducción de In^{3+} a In:

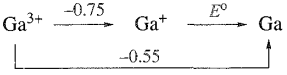
$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2 = +0.88F + 0.14F = +1.02F \text{ JU mol}^{-1}$$

La reducción de In^{3+} a In es un proceso de tres electrones y E° se calcula a partir del correspondiente valor de ΔG°:

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{zF} = -\frac{1.02F}{3F} = -0.34 \text{ V}$$

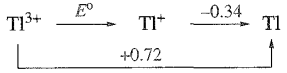
Ejercicios de autoevaluación

1. El diagrama de potencial para el galio (a pH = 0) es el siguiente:



Calcular el valor de E° para el par Ga^+/Ga. [*Respuesta* -0.15 V]

2. El diagrama de potencial (a pH = 0) para el talio es el siguiente:



Determinar el valor de E° para la reducción de Tl^{3+} a Tl^+. [*Respuesta* $+1.25$ V]

3. Construir diagramas de Frost-Ebsworth para Ga, In y Tl a pH = 0. Utilizar los diagramas para comentar (a) la capacidad relativa de Ga^{3+}, In^{3+} y Tl^{3+} para actuar como agentes oxidantes en estas condiciones y (b) la estabilidad relativa del estado de oxidación +1 de cada elemento.

E° para la reducción de Tl(III) a Tl(I) en $HClO_4$ molar es $+1.25$ V y, en estas condiciones, el Tl(III) es un agente oxidante potente. El valor de E° depende, sin embargo, del anión presente y del complejo formado (*véase*); el Tl(I) (como los iones de metales alcalinos) forma pocos complejos estables en disolución acuosa, mientras que el Tl(III) forma complejos fuertes con diversos aniones. Por ejemplo, consideremos la presencia de Cl^- en disolución. Mientras que TlCl es bastante insoluble, Tl(III) forma el complejo soluble $[TlCl_4]^-$ y, a $[Cl^-] = 1$ mol dm^{-3}, $E^\circ(Tl^{3+}/Tl^+) = +0.9$ V. El talio(III) forma un complejo más estable con I^- que con Cl^- y a $[I^-]$ elevada se produce $[TlI_4]^-$ en disolución aunque $E^\circ(Tl^{3+}/Tl^+$ es más positivo que $E^\circ(I_2/2I^-)$ $(+0.54$ V) y TlI es moderadamente soluble. Así, aunque los potenciales de reducción tabulados para los pares Tl^{3+}/Tl^+ y $I_2/2I^-$ puedan sugerir que el I^- acuoso va a reducir Tl(III) a Tl(I) (*véase*), en presencia de concentraciones elevadas de I^-, el Ti(III) está estabilizado. De hecho, la adición de I^- a disoluciones de TlI_3 (*véase* estructura **12.17**), que contienen $[I_3]^-$ (es decir, $I_2 + I^-$), ocasiona que tenga lugar la Reacción 12.70, oxidando Tl(I) a Tl(III).

$$TlI_3 + I^- \rightarrow [TlI_4]^- \quad (12.70)$$

En medio alcalino, el Tl(I) también se oxida fácilmente ya que el TlOH es soluble en agua y el Tl_2O_3 hidratado (que está en equilibrio con iones Tl^{3+} y $[OH]^-$ en disolución) es muy poco soluble en agua ($K_{ps} \approx 10^{-45}$).

Complejos de coordinación de los iones M^{3+}

Se conocen actualmente cada vez más complejos de coordinación de iones metálicos del grupo 13. Es común la coordinación octaédrica, por ejemplo en $[M(acac)_3]$ (M = Al, Ga, In), $[M(ox)_3]^{3-}$ (M = Al, Ga, In) y *mer*-$[Ga(N_3)_3(py)_3]$ (*véase* para abreviaturas y estructuras de los ligandos). La Figura 12.22a muestra la estructura de $[Al(ox)_3]^{3-}$. Los complejos $[M(acac)_3]$ están relacionados estructuralmente con $[Fe(acac)_3]$

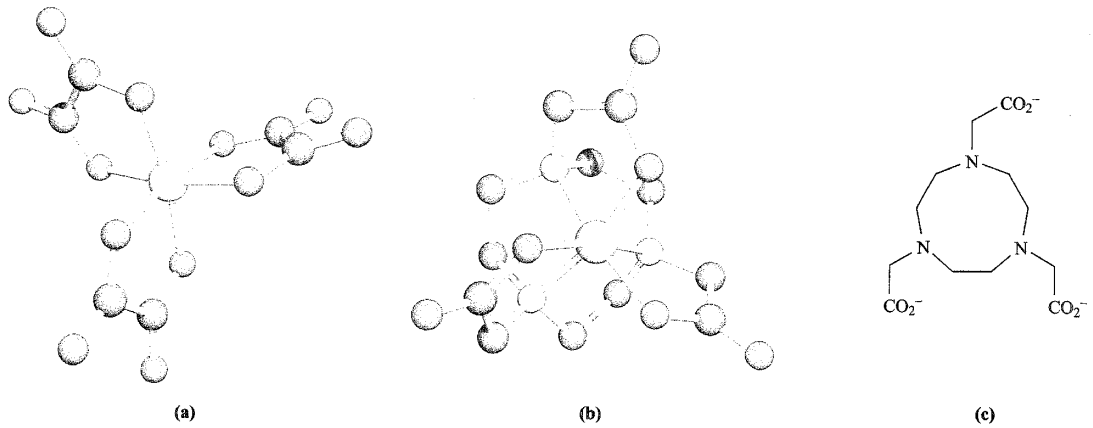
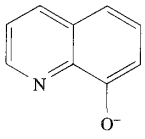


Fig. 12.22 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $[Al(ox)_3]^{3-}$ en la sal de amonio [N. Bulc *et al.* (1984) *Acta Crystallogr., Sect. C*, vol. 40, p. 1829] y (b) [GaL] [C. J. Broan *et al.* (1991), *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, p. 87] donde el ligando L^{3-} se muestra en el diagrama (c). Se han omitido los átomos de H en (a) y (b); código de colores: Al, gris pálido; Ga, amarillo; O, rojo; C, gris; N, azul.

(*véase*); en la Sección 6.11 se discutió la influencia de $[H^+]$ en la formación de $[Fe(acac)_3]$ y pueden aplicarse argumentos similares a los complejos de iones metálicos del grupo 13.



(12.38)

La desprotonación de la 8-hidroxiquinoleína da el ligando didentado **12.38** que tiene varias aplicaciones. Por ejemplo, puede extraerse Al^{3+} en disolventes orgánicos en forma del complejo octaédrico $[Al(\mathbf{12.38})_3]$ suponiendo que haya una forma de Al^{3+} que se pueda pesar, para el análisis gravimétrico del aluminio.

Los complejos que suponen ligandos macrocíclicos con grupos colgantes carboxilato o fosfato han recibido atención en el desarrollo de complejos metálicos particularmente estables adecuados para aplicaciones *in vivo*, por ejemplo complejos con isótopos radiactivos para buscar tumores (*véase*). La incorporación de ^{67}Ga (emisor γ, $t_{\frac{1}{2}} = 3.2$ días), ^{68}Ga (emisor β^+, $t_{\frac{1}{2}} = 68$ min) o ^{111}In (emisor γ, $t_{\frac{1}{2}} = 2.8$ días) a dichos complejos proporciona fármacos radiactivos potenciales. La Figura 12.22c muestra un ejemplo de un ligando muy estudiado que forma complejos muy estables con Ga(III) e In(III) ($\log K \geqslant 20$). El modo en que este ligando encapsula el ion M^{3+} con los tres átomos dadores *N* forzados a una disposición *fac* puede verse en la Figura 12.22b.

12.10 Boruros metálicos

Los boruros metálicos en estado sólido se caracterizan por ser materiales de extraordinaria dureza, no volátiles, de puntos de fusión elevados y químicamente inertes, importantes industrialmente; se utilizan como material refractario y en conos de misiles y en palas de turbinas, es decir, componentes que deben soportar una tensión extrema, choque y temperaturas elevadas. Las rutas preparativas a los boruros metálicos son variadas, como lo son sus estructuras. Algunos pueden prepararse por combinación directa de los elementos a temperatura elevada y otros a partir de los óxidos metálicos (por ejemplo, Reacciones 12.71 y 12.72).

$$Eu_2O_3 \xrightarrow{\text{carburo de boro/carbono, } \Delta} EuB_6 \qquad (12.71)$$

$$TiO_2 + B_2O_3 \xrightarrow{\text{Na, } \Delta} TiB_2 \qquad (12.72)$$

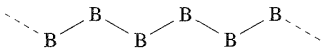
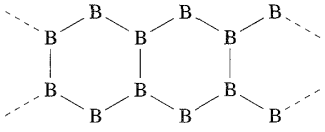
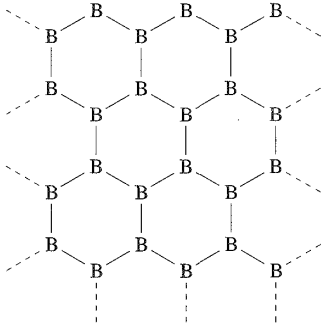
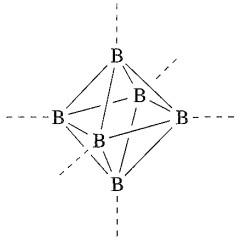
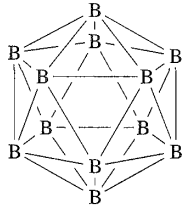
Los boruros metálicos pueden ser ricos en boro o en metal y entre las familias generales se encuentran MB_3, MB_4, MB_6, MB_{10}, MB_{12}, M_2B_5 y M_3B_4 (ricos en B) y M_3B, M_4B, M_5B, M_3B_2 y M_7B_3 (ricos en M). Las fórmulas no guardan relación con las esperadas según los estados de oxidación formales del boro y el metal.

La diversidad estructural de estos materiales es tan grande que impide una discusión completa aquí, pero se pueden considerar de forma conveniente en términos de las categorías mostradas en la Tabla 12.3, que se identifican según la disposición de los átomos de B dentro de la red del metal hospedador. El tipo de estructura de los boruros MB_6 (por ejemplo, CaB_6) puede visualizarse por semejanza con una red de CsCl en la que las unidades B_6 (Tabla 12.3) sustituyen a los iones Cl^-. Sin embargo, las distancias B–B *entre* octaedros B_6 adyacentes son similares a las de *dentro* de cada unidad y de esta manera un modelo de «ion discreto» no es realmente adecuado. El tipo estructural MB_{12} (por ejemplo, UB_{12}) puede describirse análogamente en términos de una red de NaCl en la cual los iones Cl^- están sustituidos por icosaedros B_{12} (Tabla 12.3).

Aunque este resumen de los boruros metálicos es breve, pone de manifiesto la complejidad de las estructuras que con frecuencia se encuentran en la química del boro. El interés en la investigación sobre boruros metálicos ha sido estimulado desde 2001 por el descubrimiento de que el MgB_2 es un superconductor con una temperatura crítica, T_c, de 39 K.† Vamos a examinar esta propiedad con más detalle en la Sección 27.4.

† J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani y J. Akimitsu (2001) *Nature*, vol. 410, p. 63 – «Superconductividad a 39 K del boruro de magnesio».

Tabla 12.3 Clasificación de las estructuras de los boruros metálicos en estado sólido.

Descripción de la organización del átomo de boro	**Representación gráfica de la asociación de boro**	**Ejemplos de boruros metálicos que adoptan cada tipo de estructura**
Átomos de B aislados		Ni_3B, Mn_4B, Pd_5B_2, Ru_7B_3
Pares de átomos de B	B—B	Cr_5B_3
Cadenas		V_3B_4, Cr_3B_4, HfB, CrB, FeB
Cadenas dobles unidas		Ta_3B_4
Láminas		MgB_2, TiB_2, CrB_2, Ti_2B_5, W_2B_5
Octaedros B_6 unidos (*vease* texto)		Li_2B_6, CaB_6, LaB_6
Icosaedros B_{12} unidos (*véase* texto; *véase también*)	 (No se muestran las uniones B–B a icosaedros adyacentes)	ZrB_{12}, UB_{12}

12.11 Clústers de borano y carborano deficientes en electrones: introducción

En esta sección se introducen *clústers deficientes en electrones* que contienen boro, centrándose en los clústers pequeños $[B_6H_6]^{2-}$, B_5H_9 y B_4H_{10}. Un tratamiento exhaustivo de los clústers de borano y carborano está fuera del alcance de este libro, pero pueden encontrarse descripciones más detalladas en las referencias citadas al final del capítulo.

Una especie *deficiente en electrones* posee menos electrones de valencia de los necesarios para un esquema de enlace localizado. En un *clúster*, los átomos forman una estructura semejante a una jaula.

Hidruros de boro

El trabajo pionero de Alfred Stock entre 1912 y 1936 puso de manifiesto que el boro formaba una serie de hidruros con nuclearidad variable. Desde estos primeros estudios, el número de hidruros de boro neutros y aniónicos se ha incrementado considerablemente; la estructura de tres de los boranos más pequeños se muestra en la Figura 12.23. En la actualidad se admiten las siguientes clases de clúster, entre otras.

- En un *closo*-clúster, los átomos forman una jaula cerrada, deltaédrica y tienen la fórmula general $[B_nH_n]^{2-}$ (por ejemplo, $[B_6H_6]^{2-}$).
- En un *nido*-clúster, los átomos forman una jaula abierta que deriva de un deltaedro cerrado con un vértice sin ocupar; fórmulas generales son B_nH_{n+4}, $[B_nH_{n+3}]^-$ etc. (por ejemplo, B_5H_9, $[B_5H_8]^-$).
- En un *aracno*-clúster, los átomos forman una jaula abierta que deriva de un deltaedro cerrado con dos vértices sin ocupar; fórmulas generales son B_nH_{n+6}, $[B_nH_{n+5}]^-$ etc. (por ejemplo, B_4H_{10}, $[B_4H_9]^-$).
- En un *hipo*-clúster, los átomos forman una jaula abierta que deriva de un deltaedro cerrado con tres vértices sin ocupar; éste es un grupo de compuestos con muy pocos ejemplos y tienen por fórmula general B_nH_{n+8}, $[B_nH_{n+7}]^-$ etc.
- Un *conjunto*-clúster consiste en dos o más jaulas conectadas a través de un átomo compartido, un enlace externo, un extremo compartido o una cara compartida (por ejemplo, $\{B_5H_8\}_2$).

Un *deltaedro* es un poliedro que posee solo caras *triangulares*, por ejemplo un octaedro.

En otros tiempos, hubo un considerable interés en la posibilidad de utilizar hidruros de boro como combustibles de elevada energía pero, en la práctica, es difícil asegurar la combustión completa a B_2O_3 y los polímeros no volátiles suelen bloquear los conductos de escape. Aunque el interés en las aplicaciones como

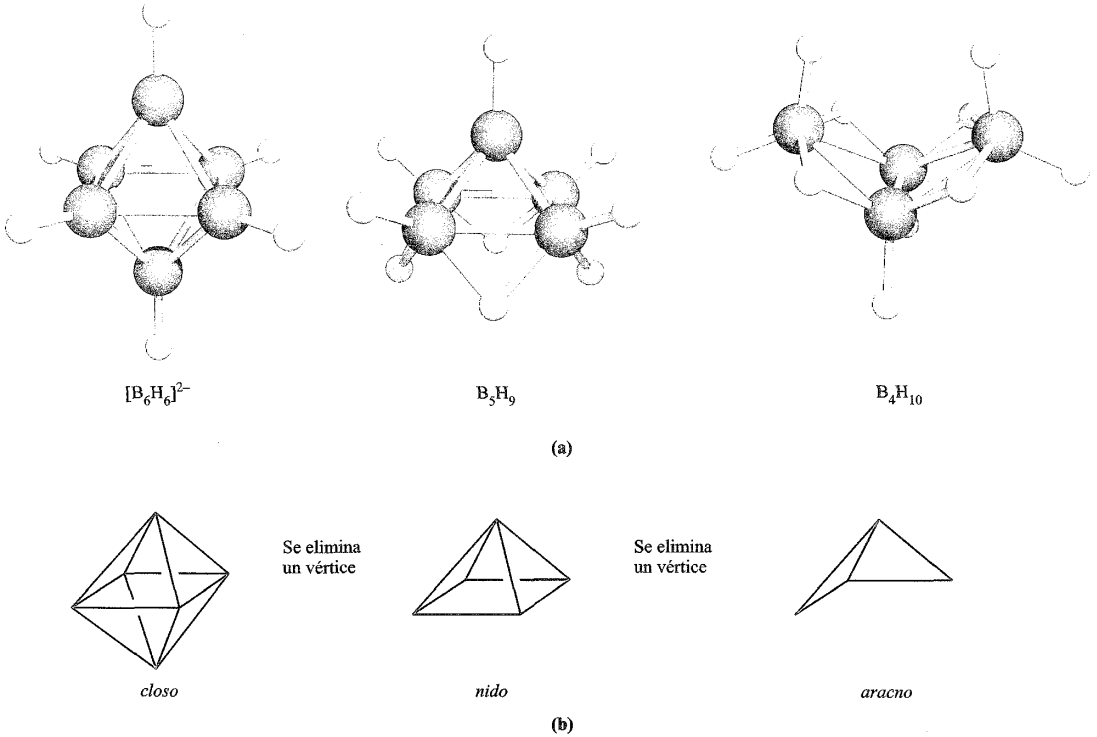
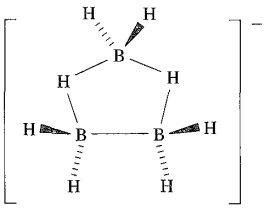


Fig. 12.23 (a) Estructura de $[B_6H_6]^{2-}$, B_5H_9 y B_4H_{10}; código de colores: B, azul; H, blanco. (b) Representación esquemática de la derivación de jaulas *nido* (con $n = 5$) y *aracno* (con $n = 4$) a partir de una jaula deltaédrica *closo* precursora con $n = 6$.

combustible ha decaído, los boranos siguen fascinando a los químicos estructurales y teóricos.



(12.39)

Los boranos superiores pueden prepararse por pirólisis controlada de B_2H_6 en fase vapor. La pirólisis de B_2H_6 en un reactor caliente-frío (es decir, un reactor con una interfase entre dos regiones de temperatura extrema) da, por ejemplo, B_4H_{10}, B_5H_{11} o B_5H_9 dependiendo de la temperatura de interfase. El decaborano(14), $B_{10}H_{14}$, se produce al calentar B_2H_6 a 453-490 K en condiciones estáticas. Dichos métodos se complican por la interconversión de un borano en otro y ha sido aconsejable buscar síntesis selectivas. La reacción entre B_2H_6 y $Na[BH_4]$ (Ecuación 12.73) da $Na[B_3H_8]$ que contiene el ion $[B_3H_8]^-$ (**12.39**). Es un precursor conveniente para B_4H_{10}, B_5H_9 y $[B_6H_6]^{2-}$ (Ecuaciones 12.74-12.76).

$$B_2H_6 + Na[BH_4] \xrightarrow{363\ K\ \text{en diglime}} Na[B_3H_8] + H_2 \quad (12.73)$$

$$4Na[B_3H_8] + 4HCl \rightarrow 3B_4H_{10} + 3H_2 + 4NaCl \quad (12.74)$$

$$5[B_3H_8]^- + 5HBr \xrightarrow{-5H_2} 5[B_3H_7Br]^-$$

$$\xrightarrow{373\ K} 3B_5H_9 + 4H_2 + 5Br^- \quad (12.75)$$

$$2Na[B_3H_8] \xrightarrow{435\ K\ \text{en diglime}} Na_2[B_6H_6] + 5H_2 \quad (12.76)$$

(Diglime: *véase* estructura 12.3)

La formación de $Na_2[B_6H_6]$ en la Reacción 12.76 compite con la de $Na_2[B_{10}H_{10}]$ y $Na_2[B_{12}H_{12}]$ (Ecuaciones 12.77 y 12.78) y la reacción da solo bajos rendimientos de $Na_2[B_6H_6]$. Partiendo de $Na[B_3H_8]$ preparado *in situ* por la Reacción 12.73, una relación molar típica de $[B_6H_6]^{2-} : [B_{10}H_{10}]^{2-} : [B_{12}H_{12}]^{2-}$ a partir de una combinación de las Reacciones 12.76-12.78 es 2:1:15.

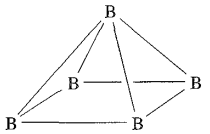
$$4Na[B_3H_8 \xrightarrow{435\ K\ \text{en diglime}} Na_2[B_{10}H_{10}] + 2Na[BH_4] + 7H_2 \quad (12.77)$$

$$5Na[B_3H_8 \xrightarrow{435\ K\ \text{en diglime}} Na_2[B_{12}H_{12}] + 3Na[BH_4] + 8H_2 \quad (12.78)$$

Se obtienen mayores rendimientos de $Na_2[B_6H_6]$ cambiando la síntesis *in situ* de $Na[B_3H_8]$ por la Reacción 12.79, seguido de calentamiento en diglime a reflujo durante 36 horas.

$$5Na[BH_4] + 4Et_2O \cdot BF_3 \xrightarrow{375\ K\ \text{en diglime}} 2Na[B_3H_8] + 2H_2 + 3Na[BF_4] + 4Et_2O \quad (12.79)$$

El dianión $[B_6H_6]^{2-}$ tiene una jaula B_6 octaédrica cerrada (Figura 12.23a) y es un *closo*-clúster. Cada átomo de B está conectado a otros cuatro átomos de B dentro de la jaula y a un H terminal. La estructura de B_5H_9 (Figura 12.23a) consiste en una jaula piramidal de base cuadrada de átomos de B, cada uno de los cuales lleva un H terminal. Los cuatro átomos de H restantes ocupan posiciones puente B–H–B alrededor de la cara cuadrada de la jaula. La Figura 12.23a muestra la estructura de B_4H_{10} que tiene un esqueleto abierto de dos triángulos B_3 que comparten un extremo. Los átomos de B internos llevan cada uno un H terminal y dos átomos de H terminales están unidos a cada uno de los átomos de B exteriores; los cuatro átomos de H que quedan están involucrados en puentes B–H–B. Los datos de difracción de rayos X para las sales de potasio, sodio y 1-aminoguanidinio han mostrado que las distancias de enlace B–B en $[B_6H_6]^{2-}$ son iguales (172 pm), pero en B_5H_9, los extremos B–B sin puente (apical-basal, 166 pm) son más cortos que los extremos con puente H (basal-basal, 172 pm); los átomos apical y basal en B_5H_9 se definen en la estructura **12.40**. Una situación similar se observa en B_4H_{10} (extremos con puente H = 187 pm, único extremo B–B = 174 pm a partir de datos de difracción de electrones). El *rango* de distancias B–B en estas tres jaulas es importante y, a la luz de la discusión del enlace siguiente, es instructivo comparar estas distancias con dos veces el radio covalente del B (r_{cov} = 88 pm). Extremos B–B más largos se observan en otros clústers (por ejemplo, 197 pm en $B_{10}H_{14}$) pero se consideran todavía interacciones de enlace.



(12.40)

En un *sentido formal*, se puede considerar la estructura de B_5H_9 relacionada con la de $[B_6H_6]^{2-}$ eliminando un vértice de la jaula octaédrica B_6 (Figura 12.23b). De manera análoga, la jaula B_4 en B_4H_{10} está relacionada con la de B_5H_9 eliminando otro vértice. La eliminación de un vértice va acompañada de la adición de átomos de H puente. Estas observaciones nos llevan a la discusión sobre el enlace en los boranos. El primer punto es que los clústers que contienen boro y clústers relacionados, exhiben estructuras en las que el enlace *no* se representa fácilmente en términos de un modelo de enlace localizado. Esto contrasta con la situación en B_2H_6, $[BH_4]^-$ y $B_3H_8]^-$ donde las interacciones 2c-2e y 3c-2e pueden representar adecuadamente la distribución de los electrones de valencia.[†] Una solución satisfactoria a este problema es considerar un enfoque deslocalizado y

[†] Un método de enlace de valencia llamado reglas *styx*, ideado por W. N. Lipscomb, proporciona un modo de construir redes de enlace para los boranos en términos de interacciones B–H–B 3c-2e, interacciones B–B–B 3c-2e, enlaces B–B 2c-2e y unidades BH_2, pero el método solo se aplica fácilmente a un número limitado de clústers.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 12.8 Nomenclatura de los boranos

El nombre de los boranos denota el número de átomos de boro, el número de átomos de hidrógeno y la carga global. El número de átomos de boro viene dado por un prefijo griego (di-, tri- tetra-, penta-, hexa-, etc.), a excepción de nueve y once para los que se utilizan los latinos nona- y undeca-. El número de átomos de hidrógeno se muestra como un número arábigo entre paréntesis al final del nombre (*véase* a continuación). La carga de un ion se muestra al final del nombre; la nomenclatura para aniones es también distinta a la de los boranos neutros (*véanse* ejemplos a continuación). El tipo de clúster debe establecerse como prefijo (*closo-*, *nido-*, *aracno-*, *conjunto-*, etc.).

- *closo*-hexahidrohexaborato(2-)
- *aracno*-tetraborano(10)
- *nido*-pentaborano(9)
- *nido*-hexaborano(10)

acogerse a la teoría OM (*véase*). A esta situación le ha resultado de ayuda en gran medida un conjunto de reglas empíricas desarrollado por Wade, Williams y Mingos. Las *reglas de Wade* iniciales pueden resumirse de la manera siguiente; en la Figura 12.24 se muestran los deltaedros «precursores»:

- un *closo*-clúster deltaédrico con n vértices necesita $(n + 1)$ pares de electrones que ocupan $(n + 1)$ OM enlazantes clúster;
- a partir de una jaula *closo* «precursora» con n vértices, puede derivarse un conjunto de jaulas más abiertas (*nido*, *aracno* e *hipo*), cada una de las cuales posee $(n + 1)$ pares de electrones que ocupan $(n + 1)$ OM enlazantes clúster;
- para un deltaedro *closo* precursor con n vértices, el *nido*-clúster relacionado tiene $(n - 1)$ vértices y $(n + 1)$ pares de electrones;
- para un deltaedro *closo* precursor con n vértices, el *aracno*-clúster relacionado tiene $(n - 2)$ vértices y $(n + 1)$ pares de electrones;
- para un deltaedro *closo* precursor con n vértices, el *hipo*-clúster relacionado tiene $(n - 3)$ vértices y $(n + 1)$ pares de electrones.

Para contar el número de electrones de enlace del clúster disponibles en un borano, en primer lugar hay que romper formalmente el clúster en fragmentos y determinar el número de electrones de valencia con el que puede contribuir cada fragmento al enlace en el clúster. El procedimiento es el siguiente.

- Determinar cuántas unidades {BH} están presentes (es decir, se supone que cada átomo de B lleva un átomo de hidrógeno terminal); cada unidad {BH} proporciona dos electrones para el enlace en la jaula (de los tres electrones de valencia del B, uno se utiliza para formar un enlace B–H terminal localizado, dejando dos para el enlace en el clúster).
- Contar cuántos átomos de H adicionales hay; cada uno proporciona un electrón.
- Sumar el número de electrones disponibles a partir de los fragmentos del clúster y tener en cuenta cualquier carga global.
- El número total de electrones corresponde a $(n + 1)$ pares de electrones y, de ese modo, puede establecerse el número de vértices, n, del deltaedro precursor.
- Cada unidad {BH} ocupa un vértice del deltaedro precursor y a partir del número de vértices que quedan vacantes, puede determinarse el tipo de clúster; si los vértices no son equivalentes, el primero que queda vacante *suele* ser o bien uno de conectividad más elevada o un «tope» en estructuras «con topes» (por ejemplo, $n = 9$ y 10 en la Figura 12.24).
- Los átomos de H adicionales se colocan en posiciones puente a lo largo de los extremos B–B de una cara *abierta* del clúster o en posiciones terminales extra, disponibles normalmente si hay algún átomo de B con una conectividad especialmente baja.

Ejemplo resuelto 12.7 Uso de las reglas de Wade para razonar una estructura

Razonar por qué $[B_6H_6]^{2-}$ adopta una jaula octaédrica.

Hay seis unidades {BH} y ningún átomo de H adicional.
Cada unidad {BH} proporciona dos electrones de valencia.
Hay dos electrones por la carga 2−.
Número total de electrones de enlace disponibles en la jaula

$$= (6 \times 2) + 2 = 14 \text{ electrones}$$
$$= 7 \text{ pares}$$

Así, $[B_6H_6]^{2-}$ tiene siete pares de electrones con los cuales enlazarse a seis unidades {BH}.

Esto significa que hay $(n + 1)$ pares de electrones para n vértices y por tanto $[B_6H_6]^{2-}$ es una jaula *closo* y adopta un deltaedro de seis vértices, es decir, el octaedro (*véase*).

Ejercicios de autoevaluación

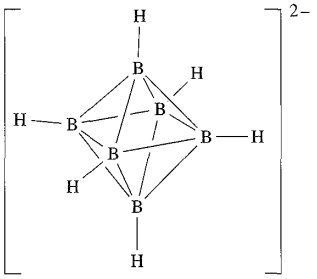
Consultar la Figura 12.24.

1. Razonar por qué $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ adopta una estructura de icosaedro para la jaula de boro.
2. Demostrar que la estructura observada de antiprisma cuadrado con dos topes de la jaula de boro en $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ es consistente con las reglas de Wade.
3. En cada una de las siguientes especies, razonar la estructura observada para la jaula de boro según las reglas de Wade: (a) B_5H_9 (pirámide de base cuadrada); (b) B_5H_{10} (dos triángulos condensados en un extremo, Figura 12.23); (c) $[B_6H_9]^-$ (pirámide pentagonal); (d) B_5H_{11} (red abierta de tres triángulos condensados en un extremo).

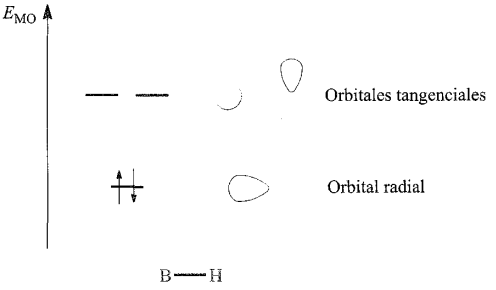
FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 12.9 Enlace en $[B_6H_6]^{2-}$

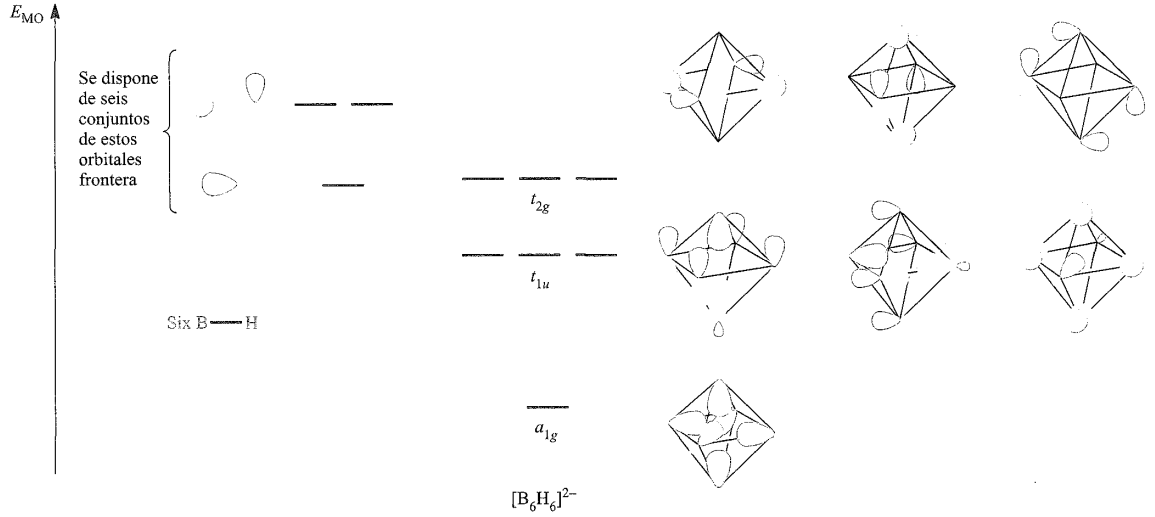
En la **Sección 23.5** se estudia el *principio isolobal* y la relación entre las propiedades de enlace de diferentes *fragmentos* clúster. El enlace en clústers de boro y, de forma más general, en clústers organometálicos, se aborda de manera conveniente en términos de la teoría de orbitales moleculares. En este cuadro, se muestra cómo se combinan los *orbitales frontera* (es decir, el OM orbital molecular ocupado más alto y el OM sin ocupar más bajo) de seis unidades BH para dar los siete OM enlazantes del clúster en $[B_6H_6]^{2-}$. Este anión *closo* tiene simetría O_h:



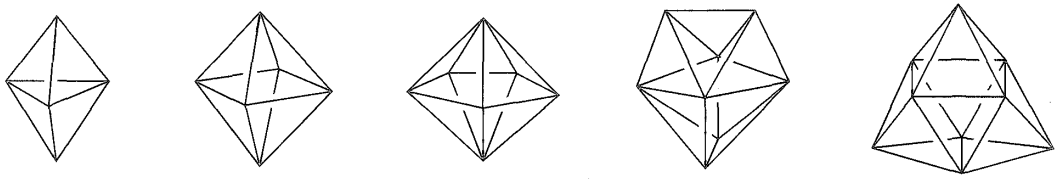
Después de explicar el orbital enlazante B–H localizado (σ_{BH}) y su homólogo antienlazante, a un fragmento BH le quedan tres orbitales que se clasifican como orbitales frontera:



Si consideramos que los fragmentos BH están colocados según la orientación mostrada en el diagrama estructural de la izquierda, entonces los tres orbitales frontera pueden clasificarse como un orbital *radial* (dirigido hacia la jaula B_6) y dos orbitales *tangenciales* (situados sobre la superficie del clúster). Cuando se juntan las seis unidades BH, se combinan un total de (6 × 3) orbitales para dar 18 OM, siete de los cuales poseen carácter enlazante para el clúster. Las interacciones que originan estos OM enlazantes se muestran debajo. Los 11 OM no enlazantes y antienlazantes se omiten del diagrama.



Una vez construido el diagrama de interacción de orbitales moleculares, los electrones disponibles en $[B_6H_6]^{2-}$ pueden alojarse en los OM más bajos. Cada unidad BH proporciona dos electrones y además, las 2 cargas (−) suministran 2 electrones. Hay, por lo tanto, un total de siete pares de electrones disponibles que van a ocupar completamente los siete OM enlazantes mostrados en el diagrama anterior. Relacionando esto con las reglas de Wade, el enfoque OM muestra que hay siete pares de electrones para una jaula *closo* que posee seis vértices en el clúster.



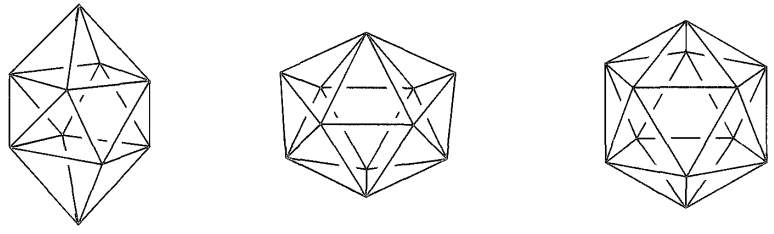
$n = 5$
Bipirámide trigonal

$n = 6$
Octaedro

$n = 7$
Bipirámide pentagonal

$n = 8$
Dodecaedro

$n = 9$
Prisma trigonal de tres topes



$n = 10$
Antiprisma cuadrado de dos topes

$n = 11$
Octadecaedro

$n = 12$
Icosaedro

Fig. 12.24 Jaulas deltaédricas de 5 a 12 vértices que son las precursoras utilizadas junto con las reglas de Wade para razonar las estructuras clúster de los boranos. Como esquema general (pero no infalible), cuando se eliminan vértices de estas jaulas para generar esqueletos *nido*, se elimina un vértice de conectividad tres a partir de una bipirámide trigonal, cualquier vértice a partir del octaedro o el icosaedro, un «tope» a partir del prisma trigonal con tres topes o del antiprisma cuadrado con dos topes y un vértice de conectividad más elevada a partir de los deltaedros restantes. *Véase también* para jaulas de 13 vértices.

Ejemplo resuelto 12.8 Uso de las reglas de Wade para predecir una estructura

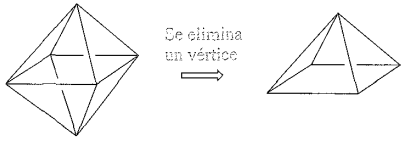
Sugerir una estructura probable para $[B_5H_8]^-$.

Hay cinco unidades {BH} y tres átomos de H adicionales.
Cada unidad {BH} proporciona dos electrones de valencia.
Hay un electrón por la carga $1-$.
Número total de electrones de enlace disponibles en la jaula

$$= (5 \times 2) + 3 + 1 = 14 \text{ electrones}$$
$$= 7 \text{ pares}$$

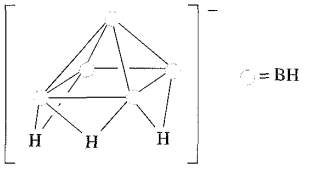
Siete pares de electrones son consistentes con un deltaedro precursor de seis vértices, es decir, $(n + 1) = 7$, por tanto $n = 6$.

El deltaedro precursor es un octaedro y el núcleo B_5 de $[B_5H_8]^-$ derivará de un octaedro con un vértice vacante:



closo *nido*

Los tres átomos de H extra forman puentes B–H–B a lo largo de tres de los cuatro extremos B–B de la cara abierta (cuadrada) de la jaula B_5. La estructura predicha para $[B_5H_8]^-$ es:



Ejercicios de autoevaluación

Consultar la Figura 12.24.

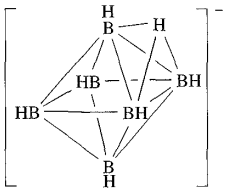
1. Confirmar las siguientes clasificaciones según las reglas de Wade: (a) $[B_6H_6]^{2-}$, *closo*; (b) B_6H_{10}, *nido*; (c) B_5H_{11}, *aracno*; (d) $[B_6H_8]^{2-}$, *closo*; (e) $[B_{11}H_{13}]^{2-}$, *nido*.

2. Sugerir estructuras probables para las siguientes especies: (a) $[B_6H_5]^{2-}$; (b) B_5H_{10}; (c) B_5H_{13}; (d) $[B_6H_6]^{2-}$.
[*Respuesta* (a) prisma trigonal con 3 vértices; (b) pirámide pentagonal; (c) véase Figura 12.26; (d) dodecaedro]

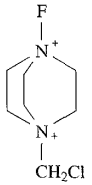
Los tipos de reacciones que experimentan los clústers de borano dependen de la clase y el tamaño de la jaula. Los clústers $[B_6H_6]^{2-}$ y $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ proporcionan ejemplos de dianiones hidroborato *closo*; B_5H_9 y B_4H_{10} son ejemplos, respectivamente, de boranos *nido* y *aracno* pequeños.

El desarrollo de la química de $[B_6H_6]^{2-}$ ha sido relativamente lento pero la mejora de las rutas sintéticas (*véase* Ecuación 12.79 y el texto que la acompaña) ha hecho que ahora el dianión

sea más accesible. La reactividad de $[B_6H_6]^{2-}$ está influenciada por su capacidad para actuar como base de Brønsted ($pK_a = 7.0$). La protonación de $Cs_2[B_6H_6]$ (utilizando HCl) da $Cs[B_6H_7]$. Esta reacción es atípica para los dianiones hidroborato *closo*. Además, el protón añadido en $[B_6H_7]^-$ (**12.41**) adopta una inusual posición con un triple puente (μ_3), tapando una cara B_3. Ambos espectros ^1H y ^{11}B-RMN son consistentes con el comportamiento dinámico del átomo de H μ_3, que hace que las seis unidades $BH_{terminal}$ sean equivalentes (*véase* al final del capítulo).



(12.41)



(12.42)

La cloración, bromación y yodación de $[B_6H_6]^{2-}$ ocurre con X_2 en disolución fuertemente básica para dar mezclas de productos (Ecuación 12.80). La monofluoración de $[B_6H_6]^{2-}$ puede lograrse utilizando XeF_2, pero se complica con la protonación siendo los productos $[B_6H_5F]^{2-}$ y $[B_6H_5(\mu_3\text{-}H)F]^-$. Utilizando **12.42** como agente de fluoración, se forma selectivamente $[B_6H_5(\mu_3\text{-}H)F]^-$.

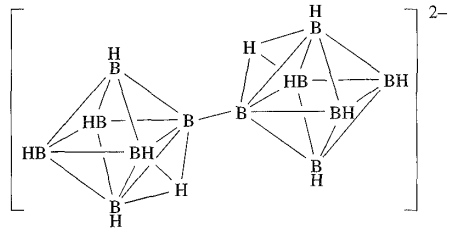
$$[B_6H_6]^{2-} + nX_2 + n[OH] \rightarrow$$
$$[B_6H_{(6-n)}X_n]^{2-} + nH_2O + nX^- \quad (X = Cl, Br, I) \qquad (12.80)$$

La tendencia de $[B_6H_6]^{2-}$ a ganar H^+ afecta a las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones de alquilación. Deben utilizarse condiciones neutras lo que contrasta con las condiciones ácidas en las que son alquilados $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ y $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Aún así, como muestra el Esquema 12.81, la reacción no es sencilla.

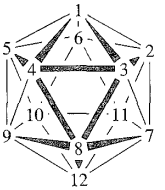
$$[Bu_4N]_2[B_6H_6] + RX \xrightarrow[-\,[Bu_4N]X]{\text{en } CH_2Cl_2} [Bu_4N][B_6H_5(\mu_3\text{-}H)R] \xrightarrow{CsOH \text{ en } EtOH} Cs_2[B_6H_5R] \text{ (precipitado)} \qquad (12.81)$$

La oxidación de $[B_6H_6]^{2-}$ con peróxido de dibenzoilo conduce, de forma inesperada, al clúster *conjunto* **12.43**. El tratamiento de **12.43** con $Cs[O_2CMe]$ y después con CsOH elimina los protones tope uno a uno para dar $[\{B_6H_5(\mu_3\text{-}H)\}\{B_6H_5\}]^{3-}$ y después $[\{B_6H_5\}_2]^{4-}$.

La química de $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (y también la de $[B_{10}H_{10}]^{2-}$) se conoce bien. Predominan las reacciones de sustitución electrófila, aunque también tienen lugar algunas reacciones con nucleófilos. Los vértices en la jaula icosaédrica de $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ son todos equivalentes y por tanto no hay preferencia para la primera posición de sustitución. Las reacciones de $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ con Cl_2 y Br_2 conducen a $[B_{12}H_{(12-x)}X_x]^{2-}$ ($x = 1 - 12$) y la velocidad de sustitución disminuye al aumentar x. La velocidad también disminuye al pasar de X = Cl a X = Br y todavía es menor para X = I. La yodación con I_2 conduce a algo de sustitución, pero para la formación de $[B_{12}I_{12}]^{2-}$ es necesario utilizar una mezcla de I_2 e ICl. El Esquema 12.82 muestra más ejemplos de sustitución en $[B_{12}H_{12}]^{2-}$; el esquema de numeración de los átomos para la jaula se muestra en la estructura **12.44**. En cada reacción, se retiene la jaula B_{12} icosaédrica. Como el CO es un dador de dos electrones, su introducción en lugar de un átomo de H (que proporciona un electrón) afecta a la carga global del clúster (Esquema 12.82). El tiol $[B_{12}H_{11}(SH)]^{2-}$ (Esquema 12.82) es de especial importancia por su aplicación en el tratamiento del cáncer utilizando una terapia de captura de neutrones con boro (BNCT).†



(12.43)



(12.44)

$$[B_{12}H_{12}]^{2-} \xrightarrow{H^+,\ H_2S} [B_{12}H_{11}(SH)]^{2-}$$
$$[B_{12}H_{12}]^{2-} \xrightarrow{(SCN)_2} [B_{12}H_{11}(SCN)]^{2-} \qquad (12.82)$$
$$[B_{12}H_{12}]^{2-} \xrightarrow{CO} 1,2\text{-}B_{12}H_{10}(CO)_2 + 1,7\text{-}B_{12}H_{10}(CO)_2$$

La reacción de $[Bu_4N]_2[B_{12}H_{12}]$ con MeI y $AlMe_3$ conduce primero a $[B_{12}Me_{(12-x)}I_x]^{2-}$ ($x \leqslant 5$) y, después de calentamiento prolongado, a $[B_{12}Me_{12}]^{2-}$ y $[B_{12}Me_{11}I]^{2-}$. La Reacción 12.83 muestra la formación de sales de $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$.

$$Cs_2[B_{12}H_{12}] \xrightarrow{30\%\ H_2O_2} Cs_2[B_{12}(OH)_{12}] \xrightarrow{HCl(aq)} [H_3O]_2[B_{12}(OH)_{12}]$$
$$Cs_2[B_{12}(OH)_{12}] \xrightarrow{MCl\ (M = Na, K, Rb)} M_2[B_{12}(OH)_{12}] \qquad (12.83)$$

† *Véase*: M. F. Hawthorne (1993) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 32, p. 950 – «Papel de la química en el desarrollo de la terapia de captura de neutrones con boro para el cáncer».

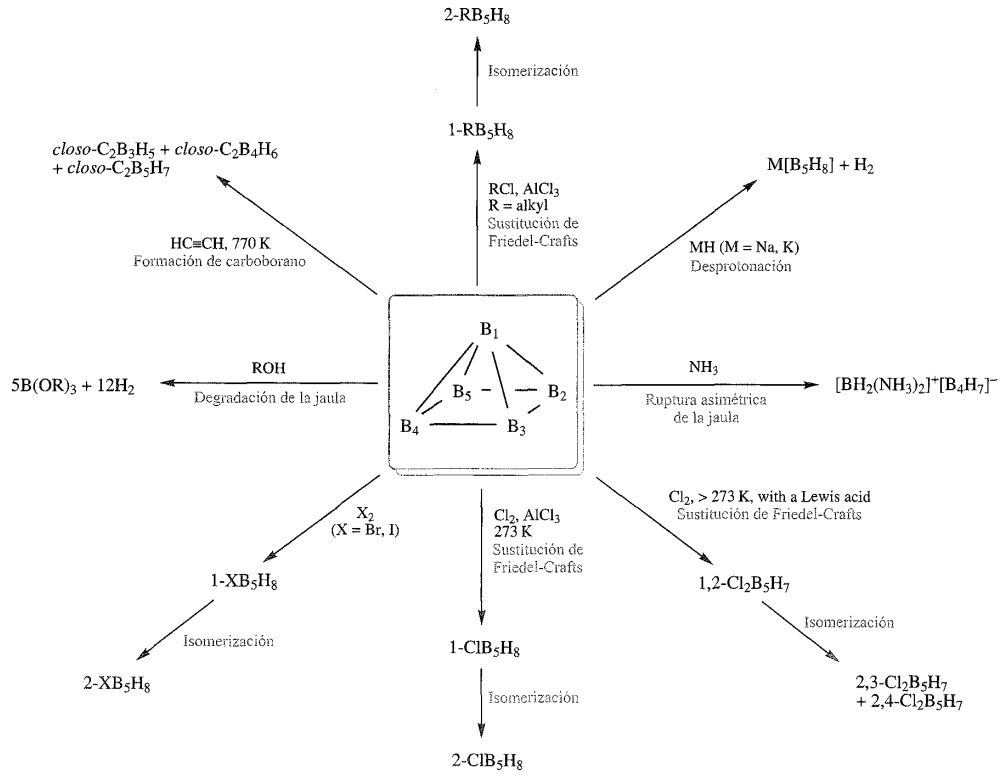


Fig. 12.25 Reacciones seleccionadas del *nido*-borano B_5H_9; el esquema de numeración de la estructura central se utiliza para indicar las posiciones de sustitución en los productos que retienen el núcleo B_5.

Aunque $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ tiene 12 grupos OH terminales disponibles para enlace de hidrógeno, las sales de $[H_3O]^+$ y de metales alcalinos no son muy solubles en agua. Esta sorprendente observación puede entenderse considerando las estructuras en estado sólido de las sales de Na^+, K^+, Rb^+ y Cs^+. Todas ellas exhiben redes extensas de enlace de hidrógeno así como interacciones M^+---OH muy organizadas. La baja solubilidad observada corresponde a valores pequeños de la constante de equilibrio, K, para el proceso de disolución. Ya que ln K está relacionado con $\Delta_{sol}G^\circ$ (*véase*), se deduce por el ciclo termodinámico de la Ecuación 12.84 que la energía de Gibbs de hidratación no es suficiente para compensar la energía de red de cada sal.

$$\begin{array}{ccc} M_2[B_{12}(OH)_{12}](s) & \xrightarrow{-\Delta_{red}G^\circ} & 2M^+(g) + [B_{12}(OH)_{12}]^{2-}(g) \\ & \searrow^{\Delta_{sol}G^\circ} \quad \swarrow_{\Delta_{hyd}G^\circ} & \\ & 2M^+(aq) + [B_{12}(OH)_{12}]^{2-}(aq) & \end{array} \qquad (12.84)$$

La reactividad de B_5H_9 y B_4H_{10} ha sido bien estudiada y se dan reacciones típicas en las Figuras 12.25 y 12.26. El clúster *nido*-B_5H_9 es más reactivo que el *closo*-$[B_6H_6]^{2-}$ y *aracno*-B_4H_9 es todavía más susceptible a reacciones que supongan la degradación o la ruptura de la jaula. Por ejemplo, B_4H_{10} es hidrolizado por el H_2O, mientras que B_5H_9 se hidroliza con el agua solo lentamente, si bien completamente con alcoholes. Se conocen muchas reacciones que implican *aracno*-B_4H_{10} con bases de Lewis y la Figura 12.26 ilustra la ruptura con NH_3 (una base pequeña) para dar una sal iónica y con una base más impedida estéricamente, para dar aductos neutros. Compárense estas reacciones con las del B_2H_6 (Ecuación 12.14). Monóxido de carbono y PF_3, por otra parte, reaccionan con B_4H_{10} con eliminación de H_2 y retención de la jaula B_4. Puede lograrse la desprotonación de ambos, B_4H_{10} y B_5H_9, utilizando NaH o KH y en ambos casos el H^+ se elimina de una posición *puente*. Esta preferencia es bastante general entre los boranos y puede razonarse en términos de una redistribución de los dos electrones del puente B–H–B a la interacción B–B al eliminar el H^+. Los electrófilos reaccionan con B_5H_9 (Figura 12.25) siendo el ataque inicial sobre el átomo de B apical. Las isomerizaciones para dar los derivados sustituidos en posición basal tienen lugar pero se ha visto por estudios con ^{10}B marcado que implican una transposición de la jaula B_5 más que una migración del sustituyente. B_4H_{10} y B_5H_9 reaccionan con acetileno para generar una nueva familia de compuestos clúster, los *carboranos*. Estructuralmente, los carboranos se parecen a los boranos con estructuras que se razonan en términos de las reglas de Wade (una unidad CH proporciona un electrón más para el enlace que una unidad BH). La estructura de los productos carborano de las Figuras 12.25 y

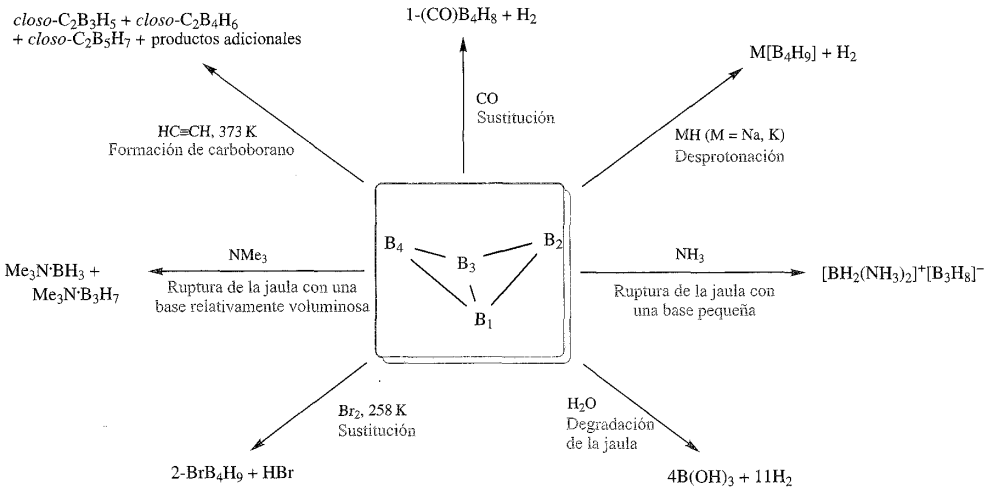
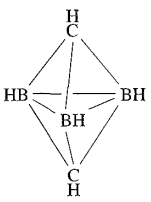
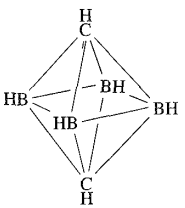


Fig. 12.26 Reacciones seleccionadas del *aracno*-borano B_4H_{10}; el esquema de numeración de la estructura central se utiliza para denotar las posiciones de sustitución en los productos que retienen el núcleo B_4.

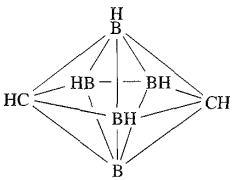
12.26 se muestra en **12.45**-**12.47**, aunque en cada caso solo se ilustra un isómero jaula; un ejemplo de aplicación de las reglas de Wade a estos compuestos se da en el Ejemplo resuelto 12.9.



(12.45)



(12.46)



(12.47)

Ejemplo resuelto 12.9 Aplicación de las reglas de Wade a las estructuras de carborano

(a) Razonar por qué la estructura de la jaula de $C_2B_4H_6$ es un octaedro. (b) ¿Cuántos isómeros de la jaula son posibles?

(a) Hay cuatro unidades {BH}, dos unidades {CH} y ningún átomo de H adicional.

Cada unidad {BH} proporciona dos electrones de valencia.

Cada unidad {CH} proporciona tres electrones de valencia.

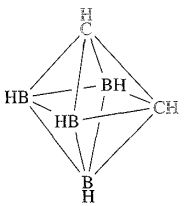
Número total de electrones de enlace disponibles en la jaula

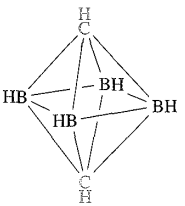
$$= (4 \times 2) + (2 \times 3) = 14 \text{ electrones}$$
$$= 7 \text{ pares}$$

De esta manera, $C_2B_4H_6$ tiene siete pares de electrones con los que enlazar seis unidades clúster.

Hay $(n + 1)$ pares de electrones para n vértices y así $C_2B_4H_6$ es una jaula *closo*, un deltaedro de seis vértices, es decir, se adopta el octaedro (*véase*).

(b) En un octaedro, todos los vértices son equivalentes. De ahí se deduce que hay dos posibles disposiciones de los dos átomos de carbono y los cuatro de boro, que conducen a dos isómeros jaula:





No es posible decir nada sobre la preferencia de un isómero utilizando las reglas de Wade.

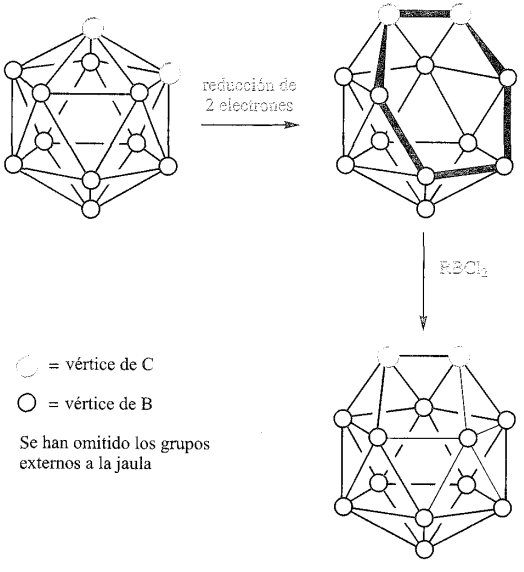
Ejercicios de autoevaluación

1. Razonar la estructura de los carboranos (a) 12.45 y (b) 12.47 y determinar cuántos isómeros de cada uno son posibles. [*Respuesta* (a) 3; (b) 4]

2. El carborano $C_2B_{10}H_{12}$ tiene la misma estructura de jaula que $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (Figura 12.24, el icosaedro). (a) razonar esta observación utilizando las reglas de Wade. (b) ¿Cuántos isómeros son posibles para $C_2B_{10}H_{12}$? [*Respuesta* (b) 3]

El deltaedro mostrado en la Figura 12.24 y utilizado como «deltaedro precursor» para derivar o razonar estructuras utilizan-

do las reglas de Wade, llega solo hasta el icosaedro de 12 vértices. No se conocen dianiones hidroborato $[B_nH_n]^{2-}$ de una jaula para $n > 12$. Sin embargo, en 2003, se tuvo noticia del primer carborano *closo* de 13 vértices y su estructura se muestra en la Figura 12.27a. La estrategia para la preparación de este compuesto sigue dos etapas (Esquema 12.85). En primer lugar, una jaula *closo* de 12 vértices es reducida lo que conduce a la apertura de la jaula, de acuerdo con las reglas de Wade. La cara abierta del clúster intermedio se destaca en el Esquema 12.85. En la segunda etapa, la cara abierta se tapa con un fragmento que contiene boro para generar un clúster *closo* de 13 vértices.



(12.85)

En la práctica los dos átomos de C deben estar «atados» juntos para que el clúster no sufra transposición o degradación durante la reacción. En la Figura 12.27, esta «atadura» corresponde al fragmento orgánico que hace de puente entre los dos átomos de carbono del clúster. El sustituyente fenilo unido directamente a la jaula marca la posición en la que se introduce un átomo de boro en la segunda etapa del Esquema 12.85. Curiosamente, el primer ejemplo de carborano *closo* de 13 vértices adopta un poliedro que no es un deltaedro. Más bien, el poliedro es un *henicosaedro* (Figura 12.27). Esto contrasta con el deltaedro (el *docosaedro*, Figura 12.27) predicho por la teoría como la estructura de menor energía para el hipotético $[B_{13}H_{13}]^{2-}$.

Antes de dejar esta introducción a los clústers de boro, vamos a volver brevemente a los haluros de boro del tipo B_nX_n (X = halógeno). Aunque estos tienen estructura deltaédrica, no «obedecen» las reglas de Wade. Formalmente, por las reglas de Wade, podemos considerar que cada unidad {BX} en B_8X_8 proporciona dos electrones para el enlace en la jaula; pero este enfoque da un recuento de electrones (ocho pares) que no está de acuerdo con la jaula dodecaédrica cerrada observada (Figura 12.11b). De forma análoga, B_4Cl_4 tiene una estructura tetraédrica (Figura 12.11a) aunque un recuento sencillo de electrones da solo cuatro pares de electrones para el enlace del clúster. Esta evidente violación de las reglas de Wade surge porque la simetría de los OM enlazantes del clúster B_n es adecuada para permitir la interacción con orbitales atómicos *p* llenos de los halógenos terminales; puede ocurrir la donación de electrones de los átomos de halógeno terminales al boro. Por tanto hay que ser consciente de que, aunque las reglas de Wade son muy útiles en muchos casos, existen de hecho excepciones evidentes y se requiere un análisis del enlace más en profundidad.

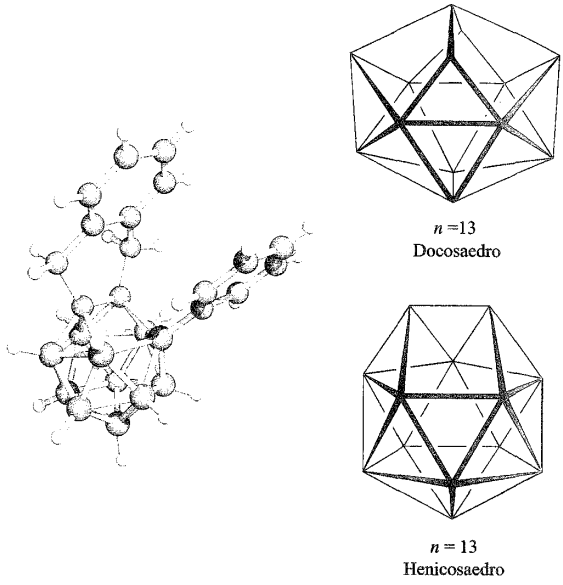


Fig. 12.27 Estructura (difracción de rayos X) del carbaborano de 13 vértices 1,2-μ-{$C_6H_4(CH_2)_2$}-3-Ph-1,2-$C_2B_{11}H_{10}$ [A. Burke *et al.* (2003) *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 42, p. 225]; código de colores: B, azul; C, gris; H, blanco. El henicosaedro adoptado por el carbaborano y el docosaedro predicho para *closo*-$[B_{13}H_{13}]^{2-}$ (*véase* texto).

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- efecto termodinámico del par inerte 6*s*
- efecto relativista
- mordente
- ciclodímero
- alumbre
- clúster deficiente en electrones
- deltaedro
- reglas de Wade

Bibliografía adicional

S. Aldridge and A. J. Downs (2001) *Chemical Reviews*, vol. 101, p. 3305 – Revisión de los hidruros de los principales grupos metálicos con referencia particular a los elementos del grupo 13.

A. J. Downs, ed. (1993) *The Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, Kluwer, Dordrecht – Cubre la química y los aspectos comerciales de estos elementos incluyendo aplicaciones a materiales.

R. B. King (editor) (1999) *Boron Chemistry at the Millennium*, Special Issue (vol. 289) of *Inorganica Chimica Acta* – Cubre una amplia variedad de aspectos de la química inorgánica del boro.

D. F. Shriver and M. A. Drezdzon (1986) *The Manipulation of Air-sensitive Compounds*, 2nd edn, Wiley-Interscience, New York – Muchos compuestos de los elementos del grupo 13 son extraordinariamente sensibles al aire y a la humedad; este libro da una descripción detallada de los métodos para manejar dichos compuestos.

A. F. Wells (1984) *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn, Clarendon Press, Oxford – Incluye una descripción completa de la química estructural de los elementos y compuestos del grupo 13.

Clusters de borano

N. N. Greenwood and A. Earnshaw (1997) *Chemistry of the Elements*, 2nd edn, Butterworth-Heinemann, Oxford – El Capítulo 6 trata de los clústers de boro con algún detalle.

N. N. Greenwood (1992) *Chemical Society Reviews*, vol. 21, p. 49 – «Hacer balance: el sorprendente desarrollo de la química de los clústers de hidruros de boro».

C. E. Housecroft (1994) *Boranes and Metallaboranes: Structure, Bonding and Reactivity*, 2nd edn, Ellis Horwood, Hemel Hempstead – Una introducción clara y bien ilustrada de los clústers de borano y sus derivados.

C. E. Housecroft (1994) *Clusters of the p-Block Elements*, Oxford University Press, Oxford – Un estudio preliminar de clústers que contienen elementos del bloque *p* incluyendo el boro.

W. Preetz and G. Peters (1999) *European Journal of Inorganic Chemistry*, p. 1831 – Una revisión: «El dianión hexahidro-*closo*-hexaborato $[B_6H_6]^{2-}$ y sus derivados».

K. Wade (1971) *Electron Deficient Compounds*, Nelson, London – Una clásica descripción de los hidruros de boro y compuestos deficientes en electrones relacionados.

Otros temas especiales

B. Blaschkowski, H. Jing and H.-J. Meyer (2002) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, p. 3322 – «Nitruroboratos de los lantánidos: síntesis, principios estructurales y propiedades de una nueva clase de compuestos».

A. J. Downs and C. R. Pulham (1994) *Chemical Society Reviews*, vol. 23, p. 175 – Los hidruros de aluminio, galio, indio y talio: reevaluación».

P. Paetzold (1987) *Advances in Inorganic Chemistry*, vol. 31, p. 123 – «Iminoboranos».

Problemas

12.1 (a) Escribir, por orden, los nombres y símbolos de los elementos del grupo 13; comprobar las respuestas en la primera página de este capítulo. (b) Clasificar los elementos en términos de comportamiento metálico y no metálico. (c) Dar una notación *general* que muestre la configuración electrónica del estado fundamental para cada elemento.

12.2 Utilizando los datos de la Tabla 12.1, dibujar un diagrama de potencial para el Tl y determinar el valor de $E°(Tl^{3+}/Tl^{+})$.

12.3 Dibujar un gráfico para mostrar la variación en los valores de EI_1, EI_2 y EI_3 para los elementos del grupo 13 (Tabla 12.1) y dibujar un gráfico similar para mostrar la variación en los valores de EI_1 y EI_2 para los metales del grupo 2 (Tabla 11.1). Explicar la diferencia en las tendencias de EI_2 para los elementos del grupo 2 y del grupo 13.

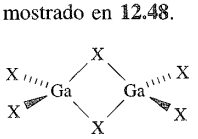
12.4 Escribir ecuaciones para los procesos siguientes implicados en la extracción de los elementos a partir de sus menas:
(a) reducción del óxido de boro con Mg;
(b) resultado de la adición de NaOH acuoso caliente a una mezcla de Al_2O_3 y Fe_2O_3 sólidos;
(c) reacción de CO_2 con $Na[Al(OH)_4]$.

12.5 Predecir los siguientes espectros de RMN: (a) espectro ^{11}B-RMN de $[BH_4]^-$; (b) espectro ^{1}H-RMN de $[BH_4]^-$; (c) espectro ^{11}B-RMN del aducto $[BH_3 \cdot PMe_3]$; (d) espectro $^{11}B\{^1H\}$ RMN de $THF \cdot BH_3$. [^1H, 100%, $I = \frac{1}{2}$; ^{31}P, 100%, $I = \frac{1}{2}$; ^{11}B, 80.4%, $I = \frac{3}{2}$; ignorar ^{10}B.]

12.6 El proceso termita se muestra en la Ecuación 12.5. Determinar ΔH_r° para esta reacción si ΔH_f° (Al_2O_3,s,298 K) y ΔH_f° (Fe_2O_3,s,298 K) = -1675.7 y -824.2 kJ mol^{-1} y comentar la importancia de este valor para el de ΔH_{fus}(Fe,s) = 13.8 kJ mol^{-1}.

12.7 Explicar cómo, durante la dimerización, cada molécula de BH_3 actúa al mismo tiempo como base y como ácido de Lewis.

12.8 Describir el enlace en Ga_2H_6 y Ga_2Cl_6; ambos tienen estructuras del tipo mostrado en **12.48**.



(12.48)

12.9 El orden de estabilidad relativa de aductos $L \cdot BH_3$ para algunos aductos comunes es, según L: $Me_2O < THF < Me_2S < Me_3N < Me_3P < H^-$. Además de contestar cada una de las siguientes preguntas, indicar cómo podría utilizarse la espectroscopía RMN para confirmar las propuestas.
(a) ¿Qué ocurre al añadir Me_3N a una disolución en THF de $THF \cdot BH_3$?

(b) ¿Desplazará Me_2O al Me_3P de $Me_3P \cdot BH_3$?
(c) ¿Es estable $[BH_4]^-$ en disolución de THF con respecto a la reacción de desplazamiento?
(d) Sugerir qué puede formarse cuando se añade $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ a una disolución en THF de $THF \cdot BH_3$, quedando este último en exceso.

12.10 Sugerir explicaciones para los siguientes hechos.
(a) $Na[BH_4]$ se hidroliza en H_2O mucho menos rápidamente que $Na[AlH_4]$.
(b) La velocidad de hidrólisis de B_2H_6 por el vapor de agua viene dada por la ecuación:

$$\text{Velocidad} \propto (P_{B_2H_6})^{\frac{1}{2}}(P_{H_2O})$$

(c) Una disolución acuosa saturada de ácido bórico es neutra para el indicador verde de bromocresol (intervalo de pH 3.8-5.4) y una disolución de $K[HF_2]$ es ácida para este indicador; sin embargo, cuando se añade un exceso de ácido bórico a una disolución de $K[HF_2]$, la disolución se vuelve alcalina para el verde de bromocresol.

12.11 Sugerir productos probables para las siguientes reacciones:
(a) $BCl_3 + EtOH \rightarrow$
(b) $BF_3 + EtOH \rightarrow$
(c) $BCl_3 + PhNH_2 \rightarrow$
(d) $BF_3 + KF \rightarrow$

12.12 (a) Escribir la fórmula de la criolita. (b) Escribir la fórmula de la perovskita. (c) La criolita se describe como una estructura de red estrechamente relacionada con la de la perovskita. Sugerir cómo es posible esto si la estequiometría de los dos compuestos no parece ser compatible.

12.13 (a) Sugerir estructuras para $[MBr_6]^{3-}$, $[MCl_5]^{2-}$ y $[MBr_4]^-$ (M = Ga o In). (b) En la sal $[Et_4N]_2[InCl_5]$, el anión tiene una estructura piramidal de base cuadrada como $[TlCl_5]^{2-}$ en la sal $[H_3N(CH_2)_5NH_3][TlCl_5]$. Comentar estas observaciones en vista de la respuesta al apartado (a). (c) Sugerir métodos para preparar $[H_3N(CH_2)_5NH_3][TlCl_5]$ y $Cs_3[Tl_2Cl_9]$. (d) Explicar cómo permiten los datos magnéticos distinguir entre las formulaciones $GaCl_2$ y $Ga[GaCl_4]$ para el dicloruro de galio.

12.14 Comentar cada una de las siguientes observaciones.
(a) El AlF_3 es casi insoluble en HF anhidro, pero se disuelve si está presente el KF. El paso de BF_3 a través de la disolución resultante causa la precipitación del AlF_3.
(b) Los espectros Raman del tetracloruro de germanio, una disolución de tricloruro de galio en ácido clorhídrico concentrado y dicloruro de galio fundido contienen las siguientes líneas:

	Absorción/cm^{-1}			
$GeCl_4$	134	172	396	453
$GaCl_3$/HCl	114	149	346	386
$GaCl_2$	115	153	346	380

(c) Cuando el TlI_3, que es isomorfo de los triyoduros de metales alcalinos, se trata con NaOH acuoso, precipita cuantitativamente Tl_2O_3 hidratado.

12.15 La Figura 12.9c muestra la estructura en estado sólido del ion $[Al(BH_4)_4]^-$, presente en $[Ph_3MeP][Al(BH_4)_4]$. A la vista de estos datos estructurales registrados para los compuestos *en disolución*, explicar las siguientes observaciones.
(a) A 298 K, el espectro ^{1}H-RMN de $[Ph_3MeP][Al(BH_4)_4]$ muestra una señal ancha además de señales asignadas al catión; este patrón de señales se mantiene a 203 K. (b) En el espectro ^{11}B-RMN (298 K) del mismo compuesto, se observa un quintuplete. (c) En el espectro IR de $[Ph_3MeP][Al(BH_4)_4]$, se observan absorciones debidas a interacciones puente Al–H–B y terminales B–H.

12.16 Dar una breve descripción del enlace y la reactividad del boraceno que haga énfasis en el modo en que este compuesto es similar o no al benceno.

12.17 Dar una descripción adecuada del enlace para los compuestos de aluminio-nitrógeno mostrados en la Figura 12.21.

12.18 Utilizar las reglas de Wade para sugerir estructuras probables para B_5H_9, $[B_8H_8]^{2-}$, $C_2B_{10}H_{12}$ y $[B_6H_9]^-$. Indicar en el caso adecuado la posible existencia de isómeros jaula.

12.19 (a) La reducción de dos electrones de B_5H_9 seguida de protonación es una ruta conveniente a B_5H_{11}. ¿Qué cambio estructural (y por qué) es de esperar que experimente la jaula B_5 durante esta reacción? (b) Explicar el hecho de que el espectro ^{11}B-RMN en disolución de $[B_3H_8]$ (**12.39**) exhiba una señal que es un nonuplete binomial. (c) La fotólisis de B_5H_9 conduce a la formación de una mezcla de tres isómeros de $B_{10}H_{16}$. Los productos se originan por la eliminación intermolecular de H_2. Sugerir la naturaleza del producto y la razón de que se formen tres isómeros.

12.10 Sugerir productos probables para las reacciones siguientes, con la estequiometría mostrada:
(a) $B_5H_9 + Br_2 \xrightarrow{298\ K}$
(b) $B_4H_{10} + PF_3 \rightarrow$
(c) $1\text{-}BrB_5H_8 \xrightarrow{KH,\ 195\ K}$
(d) $2\text{-}MeB_5H_8 \xrightarrow{ROH}$

Problemas generales

12.21 (a) Escribir reacciones ajustadas para las reacciones de Ga^+ acuoso con $[I_3]^-$, Br_2, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ y $[Fe(bpy)_3]^{3+}$.
(b) El espectro ^{205}Tl-RMN de una disolución ácida que contiene iones Tl^{3+} y $[CN]^-$ enriquecidos en ^{13}C a

una concentración de 0.05 y 0.31 mol dm^{-3} respectivamente muestra un quintuplete binomial (δ 3010, J 5436 Hz) y un cuadruplete (δ 2848, J 7954 Hz). Sugerir qué especies hay en disolución razonando la respuesta. (*Véase* para los datos de espín nuclear).

12.22 (a) Comentar por qué, en la Figura 12.1, los datos se presentan en escala logarítmica. ¿Cuál es la abundancia relativa del Al (Figura 12.1) y el Mg (Figura 11.1) en la corteza terrestre?

(b) Demostrar que los cambios en los estados de oxidación para los elementos que experimentan cambios en la Reacción 12.18 están ajustados.

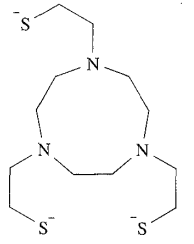
(c) El ion $[B_3N_6]^{9-}$ en $La_5(BN_3)(B_3N_6)$ posee una conformación de silla en la que cada átomo de B está en un ambiente aproximadamente trigonal plano (*véase* estructura **12.26**); las longitudes de enlace B–N del anillo son 148 pm y la longitud media de los enlaces B–N exocíclicos es 143 pm. Dibujar un conjunto de estructuras de resonancia para $[B_3N_6]^{9-}$, centrándose en las estructuras que se considere que contribuyen más al enlace global. Comentar las estructuras dibujadas a la vista de la estructura observada para el ion en $La_5(BN_3)(B_3N_6)$ cristalino.

12.23 (a) Los datos espectroscópicos de RMN para $[HAl(BH_4)_2]_n$ son consistentes con el hecho de que el compuesto exista en dos formas en disolución. Una forma es probablemente un dímero y la otra un oligómero elevado. Cada especie posee un ambiente de boro y en el espectro ^{11}B-RMN, cada especie exhibe un quintuplete binomial. El desplazamiento químico de la señal para cada especie en el espectro ^{27}Al-RMN sugiere un ambiente octaédrico para el Al. Sugerir una estructura para el dímero $[HAl(BH_4)_2]_2$ consistente con estas observaciones y comentar si los datos indican una molécula estática o dinámica.

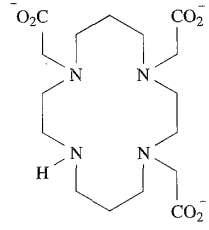
(b) El análisis elemental para un aducto **A** es 15.2% B, 75.0% Cl, 4.2% C y 5.6% O. El espectro ^{11}B-RMN de **A** contiene dos singletes (δ −20.7 y +68.9) con una integral relativa 1 : 3; la señal a δ −20.7 es característica de un átomo de B en un ambiente tetraédrico, mientras que la de δ +68.9 es consistente con un boro trigonal plano. En el espectro IR, hay una absorción característica a 2176 cm^{-1}. Sugerir la identidad de **A** y dibujar su estructura.

12.24 (a) ¿Qué tipo de semiconductores se forman al dopar silicio con boro o galio? Utilizando la teoría de bandas explicar cómo pueden alterarse las propiedades semiconductoras del Si por dopaje con B o Ga.

(b) Un área de investigación de interés en el campo de la química de coordinación de Ga^{3+} e In^{3+} es la búsqueda de complejos adecuados para su utilización como fármacos radiactivos. Sugerir cómo pueden coordinarse los ligandos **12.49** y **12.50** a Ga^{3+} e In^{3+}, respectivamente.



(12.49)



(12.50)

12.25 (a) A 297 K, el espectro ^{11}B-RMN de una disolución en CD_2Cl_2 de $[Ph_4As][B_6H_7]$ muestra un doblete (δ −18.0, J = 147 Hz). En el espectro ^{1}H-RMN se observan dos señales (δ −5.5, ancha; δ +1.1, cuadruplete 1 : 1 : 1 : 1). A 223 K, el espectro ^{11}B-RMN exhibe señales a δ −14.1 y −21.7 (integral relativa 1 : 1). El hecho de bajar la temperatura tiene poco efecto en el espectro ^{1}H-RMN. Dibujar la estructura en estado sólido de $[B_6H_7]^-$ y razonar los datos espectroscópicos de RMN en disolución.

(b) La reacción de Ga metal con NH_4F a 620 K libera H_2 y NH_3 y da una sal de amonio **X** en la que el galio tiene estado de oxidación +3. La estructura en estado sólido de **X** consiste en cationes discretos situados entre láminas compuestas por octaedros GaF_6 que comparten vértices; la compartición de vértices tiene lugar solo en un plano. Sugerir la identidad de **X**. Escribir una ecuación ajustada para la reacción del Ga con NH_4F para dar **X**. Explicar con ayuda de un diagrama cómo se mantiene la estequiometría de **X** en la estructura en estado sólido.

Capítulo 13

Los elementos del grupo 14

TEMAS

- Abundancia, extracción y usos
- Propiedades físicas
- Los elementos
- Hidruros
- Carburos, siliciuros, germaniuros, estanuros y plumburos
- Haluros y haluros complejos
- Óxidos y oxoácidos e hidróxidos, incluyendo silicatos
- Siliconas
- Sulfuros
- Cianógeno, nitruro de silicio y nitruro de estaño
- Química en disolución acuosa de germanio, estaño y plomo

1	2		13	14	15	16	17	18
H								He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	bloque *d*	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

13.1 Introducción

Los elementos del grupo 14 (carbono, silicio, germanio, estaño y plomo) muestran una gradación desde el C, que es no metálico, al Pb que, aunque sus óxidos son anfóteros, es principalmente de naturaleza metálica. La denominada «*línea diagonal*» que se traza a menudo a través del bloque *p* para separar elementos metálicos de no metálicos, pasa entre Si y Ge indicando que el Si es no metálico y el Ge es metálico. Sin embargo, esta distinción no es definitiva. En estado sólido, Si y Ge poseen una red covalente tipo diamante (*véase*), pero su resistividad eléctrica (*véase*) es apreciablemente más baja que la del diamante, lo que indica un comportamiento metálico. Silicio y germanio se clasifican como *semimetales*[†] y ya se han estudiado sus propiedades semiconductoras (*véase*).

Todos los miembros del grupo 14 exhiben estado de oxidación +4, pero el estado de oxidación +2 aumenta en estabilidad al bajar en el grupo. Los carbenos son un ejemplo del estado C(II) pero existen solo como intermedios de reacción, los dihaluros de silicio son estables solo a temperatura elevada, los estados Ge(II) y Sn(II) son bien conocidos y el estado Pb(II) es más estable que el Pb(IV). A este respecto, el Pb se parece a sus vecinos Tl y Bi, siendo el efecto del par inerte 6*s* un rasgo general del último miembro de cada uno de los grupos 13, 14 y 15 (*véase*).

El carbono es esencial para la vida en la Tierra y la mayor parte de sus compuestos están dentro de la competencia de la química orgánica. No obstante, los compuestos de C que se clasifican formalmente como «inorgánicos» abundan y se extienden a las *especies organometálicas* (*véanse* y).

13.2 Abundancia, extracción y usos

Abundancia

La Figura 13.1 ilustra la abundancia relativa de los elementos del grupo 14 en la corteza terrestre. Los dos alótropos cristalinos más conocidos del carbono, diamante y grafito, se encuentran en la naturaleza, al igual que el carbono amorfo (por ejemplo, en el carbón). Los diamantes se encuentran en las rocas ígneas (por

[†] Según las recomendaciones de la IUPAC, se prefiere el término «semimetal» a «metaloide».

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 13.1 Reciclado: estaño y plomo

El reciclado de estaño y plomo, sobre todo de éste último, tiene lugar a una escala enorme. En el Cuadro 5.1 se describieron las operaciones de reciclado de latas de acero. El estaño utilizado para revestir las latas de acero se recupera utilizando procesos especializados de desestañado. En Europa, aproximadamente un tercio de la lámina de estaño producida se recicla en la actualidad, mientras que en EEUU, en 2001, se recicló el 58% de las latas de acero recubiertas de estaño.

Los acumuladores de plomo-ácido representan una fuente muy importante del metal recuperado. En 2001, ≈78% del Pb refinado fabricado en EEUU tuvo su origen en metal reciclado, viniendo la mayor parte de él (≈1 Mt) de baterías agotadas de automóviles y fuentes industriales.

ejemplo, en los conductos volcánicos de Kimberley, Sudáfrica). El dióxido de carbono constituye solo el 0.04% de la atmósfera de la Tierra y, aunque es vital para la fotosíntesis, el CO_2 no es una fuente importante de carbono. Durante la década de 1990 se descubrió que se encuentran en la naturaleza alótropos moleculares del carbono, los *fullerenos* (*véase*), en varios depósitos de Australia, Nueva Zelanda y Norteamérica; sin embargo, la síntesis de laboratorio continúa siendo el principal medio de acceder a estos nuevos alótropos.

El Si elemental no se encuentra en estado natural pero constituye el 25.7% de la corteza terrestre (el Si es el segundo elemento más abundante después del O) en forma de arena, cuarzo, cristal de roca, sílex, ágata y silicatos minerales (*véase*). Por el contrario, el Ge da cuenta de solo 1.8 ppm de la corteza terrestre, estando presente en cantidad de trazas en una variedad de minerales (por ejemplo, menas de zinc) y en el carbón. La principal mena de estaño es la *casiterita* (SnO_2). Menas importantes del plomo son *galena* (PbS), *anglesita* ($PbSO_4$) y *cerusita* ($PbCO_3$).

Extracción y fabricación

Las fuentes de grafito natural se complementan con material fabricado preparado calentando coque en polvo (carbón carbonizado a temperatura elevada) con sílice a ≈2800 K. Aproximadamente el 30% de los diamantes para uso industrial en EEUU son sintéticos (*véase*). Pueden obtenerse películas de diamante utilizando un método de deposición química de vapor (*véase*) y en la actualidad se están investigando procesos hidrotermales.† La fabricación de carbono amorfo (negro de carbón, utilizado en cauchos sintéticos) supone quemar aceites con un suministro limitado de aire.

El silicio (no de gran pureza) se extrae de la sílice, SiO_2, calentando con C o CaC_2 en un horno eléctrico. El Ge impuro puede obtenerse de los polvos de emisiones recogidas durante la extracción del zinc a partir de sus menas o por reducción de GeO_2 con H_2 o C. Para su uso en la industria electrónica y de semiconductores, se necesitan Si y Ge ultrapuros y ambos pueden obtenerse mediante técnicas de fusión por zonas (*véanse* y).

El estaño se obtiene a partir de la *casiterita* (SnO_2) por reducción con C en un horno (*véase*), pero no puede aplicarse un proceso similar para extraer Pb de su mena de sulfuro ya que ΔG_f° (CS_2,g) es +67 kJ mol^{-1}; procesos termodinámicamente viables suponen las Reacciones 13.1 o 13.2 a temperatura elevada. Tanto el Sn como el Pb se refinan electrolíticamente. El reciclado de Sn y Pb se destaca en el Cuadro 13.1.

$$\left.\begin{aligned} &2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2 \\ &PbO + C \rightarrow Pb + CO \\ &\text{o} \\ &PbO + CO \rightarrow Pb + CO_2 \end{aligned}\right\} \quad (13.1)$$

$$PbS + 2PbO \rightarrow 3Pb + SO_2 \quad (13.2)$$

Usos

El diamante es la sustancia más dura que se conoce y, además de su valor comercial como piedra preciosa, tiene aplicaciones en herramientas para cortar y abrasivos (*véase*). Las diferencias estructurales entre diamante y grafito conducen a diferencias notables en las propiedades físicas (*véase*) y usos. Las propiedades del grafito explotadas comercial-

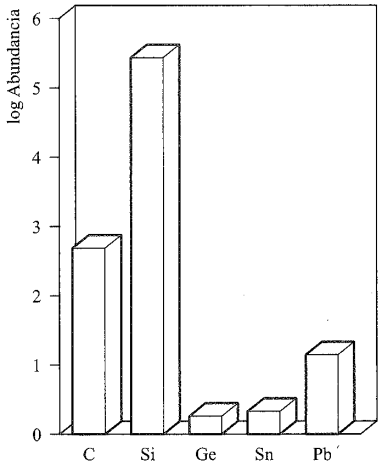


Fig. 13.1 Abundancia relativa de los elementos del grupo 14 en la corteza terrestre. Los datos se representan en escala logarítmica. Las unidades de abundancia son partes por millón (ppm).

† *Véase* por ejemplo: X.-Z. Zhao, R. Roy, K. A. Cherian and A. Badzian (1997) *Nature*, vol. 385, p. 513 – «Crecimiento hidrotermal de diamante en sistemas metal–C–H_2O»; R. C. deVries (1997) *Nature*, vol. 385, p. 485 – «Diamantes a partir de agua caliente».

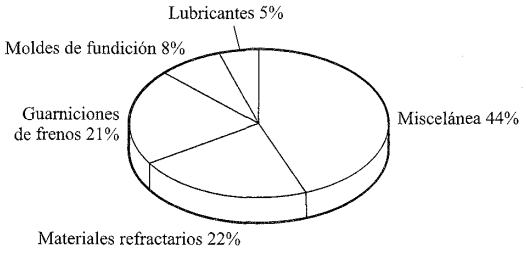


Fig. 13.2 Usos del grafito natural en EEUU en 2001. [Datos: US Geological Survey.]

mente (*véase*) son su falta de reactividad, elevada estabilidad térmica, conductividad eléctrica y térmica (que depende de la dirección, *véase*) y capacidad para actuar como lubricante. Sus propiedades térmicas y eléctricas hacen que el grafito sea adecuado como material refractario (*véase*) y para su uso en baterías y células de combustible. La importancia creciente de la tecnología de células de combustible (*véase*) se va a traducir en un aumento de la demanda de grafito de elevada pureza. Otras nuevas tecnologías están teniendo impacto en el mercado del grafito. Por ejemplo, el tejido de grafito («grafito flexible») es un producto relativamente nuevo cuyas aplicaciones están creciendo. El carbón vegetal (hecho calentando madera) y el carbón animal (producido por carbonización de huesos tratados) son formas microcristalinas de grafito con un soporte, en el caso del carbón animal, de fosfato de calcio. Las propiedades de adsorción del *carbón activo* le hacen comercialmente importante (*véase*). Las fibras de carbono de gran resistencia a la tensión (formadas por calentamiento de fibras de polímero orgánico orientadas, a $\geqslant 1750$ K) contienen cristales de grafito orientados paralelamente al eje de la fibra y se utilizan para reforzar materiales como los plásticos. Los materiales compuestos de carbono están reforzados con fibra y son materiales químicamente inertes que poseen elevada resistencia, rigidez, estabilidad térmica, elevada resistencia al choque térmico y retienen sus propiedades mecánicas a elevada temperatura. Dichas propiedades han conducido a su uso en partes exteriores de la lanzadera espacial (*véase*).

El silicio tiene importantes aplicaciones en la industria del acero (*véase*) y en las industrias electrónica y de semiconductores (*véanse* y y). La sílice, SiO_2, es un material comercial de extraordinaria importancia; es el principal componente del vidrio y la industria de la construcción consume grandes cantidades de arena en todo el mundo. El vidrio de cuarzo (formado al enfriar SiO_2 fundido) puede soportar cambios bruscos de temperatura y tiene usos especializados; vimos diferentes tipos de vidrios en la Sección 13.9. El gel de sílice (una forma amorfa de sílice, producida tra-

APLICACIONES

Cuadro 13.2 Carbón activo: uso de una estructura porosa

El carbón activo es una forma de carbono amorfo finamente dividido y se prepara a partir de materiales orgánicos (por ejemplo, turba, madera) por calentamiento en presencia de reactivos que promueven tanto la oxidación como la deshidratación. El carbón activo posee una estructura de poros con un área de superficie interna grande: los materiales *microporosos* tienen poros de <2 nm, los *macroporosos* se refieren a carbón activo con un tamaño de poro de >50 nm y los materiales *mesoporosos* están entre esos dos extremos. El área de superficie interna más grande la tienen los materiales microporosos (>700 m^2 g^{-1}). La capacidad de la superficie hidrófoba para adsorber moléculas pequeñas es la clave para la aplicación generalizada del carbón activo. (Compárese con la estructura porosa y las aplicaciones de las zeolitas: *véanse* **Secciones 13.9** y **26.6**.)

Las primeras aplicaciones a gran escala del carbón activo fueron en máscaras de gas en la Primera Guerra Mundial. Diferentes filtros de gases incluyendo los de extractores de cocina y vitrinas de gases de laboratorio, contienen filtros de carbón activo. Alrededor del 20% del carbón activo producido se consume en la industria del azúcar en la que se utiliza como agente decolorante. En la purificación de agua se utilizan grandes cantidades de carbón activo.

La estructura porosa significa que el carbón activo es un excelente catalizador heterogéneo, en especial cuando está impregnado con un metal del bloque *d*, como paladio. A escala industrial, se utiliza por ejemplo en la fabricación de fosgeno (Ecuación 13.42) y en síntesis de laboratorio tiene muchos usos, por ejemplo:

$$4CoCl_2 + O_2 + 4[NH_4]Cl + 20NH_3 \xrightarrow{\text{carbón activo}} 4[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 2H_2O$$

El esqueleto poroso del carbón activo puede utilizarse como plantilla para construir otros materiales porosos, por ejemplo SiO_2, TiO_2 y Al_2O_3. El óxido se disuelve primero en CO_2 supercrítico (*véase* **Sección 8.13**) y después la plantilla de carbón activo se recubre en el fluido supercrítico. La plantilla de carbono se elimina por tratamiento con plasma de oxígeno o por calcinación en el aire a 870 K, dejando un óxido metálico nanoporoso («nano» se refiere a la escala del tamaño de poro) con una estructura macroporosa que imita la de la plantilla de carbono activo.

Bibliografía adicional

A. J. Evans (1999) *Chemistry & Industry*, p. 702 – «Limpiar el aire con carbono».

H. Wakayama, H. Itahara, N. Tatsuda, S. Inagaki and Y. Fukushima (2001) *Chemistry of Materials*, vol. 13, p. 2392 – «Óxidos metálicos nanoporosos sintetizados mediante un proceso de vaciado a nanoescala con fluidos supercríticos».

APLICACIONES

Cuadro 13.3 Energía solar: térmica y eléctrica

Aprovechar la energía del Sol es, por supuesto, un método aceptable desde un punto de vista medioambiental para producir energía. La conversión a través de unidades de intercambio de calor (a menudo denominadas paneles solares) proporciona energía térmica para elevar la temperatura de piscinas o proporcionar agua caliente de uso doméstico. La conversión por medio de sistemas fotovoltaicos (denominados células solares) produce electricidad e implica el uso de semiconductores. Inicialmente, el programa espacial de la NASA fue lo que impulsó el desarrollo de las células solares y la aplicación en satélites y otras naves espaciales sigue estando a la vanguardia de la tecnología de diseño. Sin embargo, ahora todos percibimos los beneficios de las células solares que se utilizan en artículos como calculadores con energía solar. El silicio ha sido el que ha cargado con esta operación comercial. El grosor de una célula típica es 200-350 μm y se construye con una capa dopada-n (mirando al sol), una capa dopada-p y una rejilla de contacto metálico en la superficie superior e inferior. Éstas últimas están conectadas por un hilo conductor. En la unión n-p, los electrones se mueven del silicio tipo p al tipo n y los «huecos» (*véase* **Sección 5.9**) se mueven en sentido contrario; esto lleva a un flujo de electricidad en el circuito. El rendimiento de energía por célula es pequeño y debe funcionar un gran número de células juntas para producir un suministro de voltaje viable. Las condiciones meteorológicas y el número de horas de luz son factores clave que deben satisfacerse para generar la energía solar adecuada para usos domésticos o similares.

Otros semiconductores utilizados en las células solares son GaAs (por ejemplo en satélites espaciales), CdTe (una novedad prometedora en el desarrollo de células solares) y TiO_2 (utilizado en la célula Grätzel que supone un novedoso diseño en el cual se recubre una película de TiO_2 con un colorante orgánico).

Bibliografía adicional

M. A. Green (2001) *Advanced Materials*, vol. 13, p. 1019 – «Células fotovoltaicas de silicio cristalino».

M. Hammonds (1998) *Chemistry & Industry*, p. 219 – «Obtener energía del sol».

K. Kalyanasundaram and M. Grätzel (1999) en *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*, ed. D. M. Roundhill and J. P. Fackler, Plenum Press, New York, p. 169 – «Células solares fotovoltaicas eficientes basadas en la sensibilización con colorantes de películas de óxido nanocristalino».

J. Wolfe (1998) *Chemistry & Industry*, p. 224 – «Sacar partido del sol».

tando silicato de sodio acuoso con ácido) se utiliza como agente desecante, fase estacionaria en cromatografía y catalizador heterogéneo. [illegible] La sílice hidratada forma el exoesqueleto de las diatomeas marinas, pero el papel del Si en otros sistemas biológicos no está tan bien definido.[†] Las aplicaciones de silicatos y aluminosilicatos se discuten en la Sección 13.9.

La demanda comercial de Ge es pequeña y las aplicaciones más importantes son las de fibra óptica de infrarrojo y se originan por las propiedades ópticas del GeO_2. Aproximadamente la mitad del Ge utilizado en dispositivos ópticos es reciclado. Las aplicaciones del Ge como semiconductor van siendo cada vez menores ya que se están desarrollando materiales semiconductores nuevos y más eficientes. Unos 28 000 kg de Ge se utilizaron en EEUU en el año 2001. Comparado con esto, la demanda de estaño y plomo es mucho mayor (41 200 t de Sn y 1.6 Mt de Pb en 2001 en EEUU). El recubrimiento con estaño de latas de acero mejora la resistencia a la corrosión y es un uso del Sn de la mayor importancia. El metal sin embargo es blando y las aleaciones de estaño tales como peltre, metal de soldadura, bronce y la aleación para el vaciado a presión, tienen un valor comercial mayor que el Sn puro. El vidrio para ventanas de alta calidad se fabrica normalmente por el proceso Pilkington que supone la flotación de vidrio fundido sobre estaño fundido para producir una superficie plana. El dióxido de estaño se utiliza en esmaltes y pinturas para dar opacidad (*véase también*); sus aplicaciones en sensores de gas son el tema del . El uso de compuestos químicos con estaño como retardadores de llama (*véase*) es cada vez más importante.

El plomo es un metal blando y ha sido ampliamente utilizado en la industria de fontanería; este uso ha disminuido al aumentar la conciencia sobre la toxicidad del metal (*véase*). De forma similar, el uso del Pb en pinturas se ha reducido y los combustibles sin plomo «benignos con el medio ambiente» están sustituyendo a sus homólogos con plomo (Figura 13.3). Los óxidos de plomo son de gran importancia comercial, por ejemplo en la fabricación de vidrio «cristal de plomo». El *plomo rojo*, Pb_3O_4, se utiliza como pigmento y como recubrimiento resistente a la corrosión para acero y hierro. Con mucho, la mayor demanda de plomo es para baterías plomo-ácido. La reacción de célula es una combinación de las Semirreacciones 13.3 y 13.4; una batería de automóvil de 12 V contiene seis células conectadas en serie.

$$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + [SO_4]^{2-}(aq) \qquad E^\circ = -0.36\ V \tag{13.3}$$

$$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + [SO_4]^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \qquad E^\circ = +1.69\ V \tag{13.4}$$

Los acumuladores de plomo-ácido se utilizan no solo en la industria del automóvil sino también como fuente de energía para carretillas elevadoras industriales, vehículos en minería y servicios de tierra en aeropuertos y para fuentes de energía eléctrica independientes, por ejemplo, en hospitales.

[†] Para una explicación motivadora, *véase*: J. D. Birchall (1995) *Chemical Society Reviews*, vol. 24, p. 351 – «La esencialidad del silicio en biología».

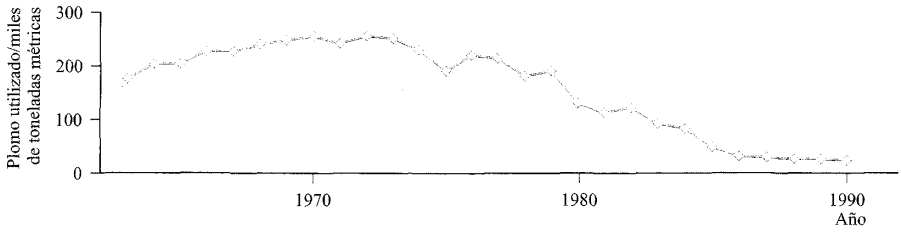


Fig. 13.3 La disminución del uso de combustibles con plomo en los automóviles se pone de manifiesto en esta estadística de EEUU. [Datos: US Geological Survey.]

13.3 Propiedades físicas

La Tabla 13.1 recoge propiedades físicas seleccionadas de los elementos del grupo 14. La comparación con la Tabla 12.1 muestra que hay algunas similitudes en las *tendencias* al bajar en los grupos 13 y 14.

Energías de ionización y formación de cationes

Al bajar en el grupo 14 la tendencia en las energías de ionización revela dos puntos importantes:

- el aumento relativamente grande entre el valor de EI_2 y EI_3 para cada elemento;
- la discontinuidad (es decir, el *aumento*) en la tendencia de los valores de EI_3 y EI_4 para Ge y Pb.

La suma de las cuatro primeras energías de ionización para cualquier elemento sugiere que no es probable que se formen iones M^{4+}. Por ejemplo, aunque tanto SnF_4 como PbF_4 son sólidos no volátiles, ninguno de ellos tiene una estructura de red simétrica en estado sólido. Ambos, SnO_2 y PbO_2, adoptan la red del rutilo, pero el hecho de que el PbO_2 sea marrón está en contra de una formulación $Pb^{4+}(O^{2-})_2$. La concordancia entre los valores de energías de red determinadas utilizando un ciclo de Born-Haber y los calculados a partir de un modelo electrostático, es buena para SnO_2 pero no para PbO_2. Así, los valores de radios iónicos para M^{4+} (Tabla 13.1) deben tratarse con precaución.

Tabla 13.1 Algunas propiedades físicas de los elementos del grupo 14, M, y sus iones.

Propiedad	C	Si	Ge	Sn	Pb
Número atómico, Z	6	14	32	50	82
Configuración electrónica en el estado fundamental	$[He]2s^22p^2$	$[Ne]3s^23p^2$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
Entalpía de atomización, ΔH_a° (298 K)/kJ mol^{-1}	717	456	375	302	195
Punto de fusión, pf/K	>3823‡	1687	1211	505	600
Punto de ebullición, pe/K	5100	2628	3106	2533	2022
Entalpía de fusión estándar, ΔH_{fus}° pf/kJ mol^{-1}	104.6	50.2	36.9	7.0	4.8
Primera energía de ionización, EI_1/kJ mol^{-1}	1086	786.5	762.2	708.6	715.6
Segunda energía de ionización, EI_2/kJ mol^{-1}	2353	1577	1537	1412	1450
Tercera energía de ionización, EI_3/kJ mol^{-1}	4620	3232	3302	2943	3081
Cuarta energía de ionización, EI_4/kJ mol^{-1}	6223	4356	4411	3930	4083
Radio metálico, r_{metal}/pm	—	—	—	158	175
Radio covalente, r_{cov}/pm*	77	118	122	140	154
Radio iónico, r_{ion}/pm**	—	—	53 (Ge^{4+})	74 (Sn^{4+}) 93 (Sn^{2+})	78 (Pb^{4+}) 119 (Pb^{2+})
Potencial de reducción estándar, E° (M^{2+}/M)/V	—	—	—	−0.14	−0.13
Potencial de reducción estándar, E° (M^{4+}/M^{2+})/V	—	—	—	+0.15	+1.69***
Núcleos activos en RMN (% abundancia, espín nuclear)	^{13}C (1.1, $I=\frac{1}{2}$)	^{29}Si (4.7, $I=\frac{1}{2}$)	^{73}Ge (7.8, $I=\frac{9}{2}$)	^{117}Sn (7.6, $I=\frac{1}{2}$); ^{119}Sn (8.6, $I=\frac{1}{2}$)	^{207}Pb (22.6, $I=\frac{1}{2}$)

‡ Para el diamante.

* Los valores para C, Si, Ge y Sn se refieren a estructuras tipo diamante y por tanto se refieren a coordinación 4; el valor para el Pb también se aplica a un centro de coordinación 4.

** Los valores son para coordinación 6.

*** Este valor es para la semirreacción: $PbO_2(s) + 4H^+(aq) + [SO_4]^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$.

Tabla 13.2 Algunos términos de entalpía de enlace covalente experimentales (kJ mol^{-1}); los valores para enlaces sencillos se refieren a los elementos del grupo 14 en ambientes tetraédricos.

C–C	C=C	C≡C	C–H	C–F	C–Cl	C–O	C=O
346	598	813	416	485	327	359	806
Si–Si			Si–H	Si–F	Si–Cl	Si–O	Si=O
226			326	582	391	466	642
Ge–Ge			Ge–H	Ge–F	Ge–Cl	Ge–O	
186			289	465	342	350	
Sn–Sn			Sn–H		Sn–Cl		
151			251		320		
					Pb–Cl		
					244		

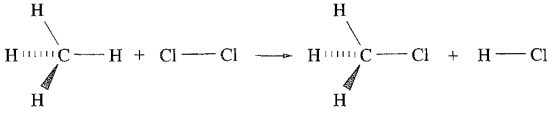
La química en disolución acuosa que implica cationes de los elementos del grupo 14 está restringida principalmente a Sn y Pb (*véase*) y, por tanto, la Tabla 13.1 da valores de E° solo para estos metales.

Algunas consideraciones energéticas y de enlace

La Tabla 13.2 proporciona algunos valores determinados experimentalmente para términos de entalpía de enlace covalente. Al tratar de interpretar la química de los elementos del grupo 14 basándose en dichas energías de enlace, es necesario tener cuidado por dos razones:

- muchas reacciones favorecidas termodinámicamente están controladas cinéticamente;
- para utilizar términos de entalpía de enlace con éxito, deben considerarse reacciones *completas*.

El primer punto se pone de manifiesto al considerar que aunque la combustión de CH_4 y SiH_4 están favorecidas termodinámicamente, el SiH_4 se inflama espontáneamente al aire, mientras que el CH_4 explota en el aire solo cuando una chispa proporciona energía para superar la barrera de activación. En relación con el segundo punto, vamos a considerar la Reacción 13.5.



La inspección de la Tabla 13.2 muestra que E(C–H) > > E(C–Cl), pero el hecho de que el enlace H–Cl (431 kJ mol^{-1}) sea apreciablemente más fuerte que el enlace Cl–Cl (242 kJ mol^{-1}) hace que la Reacción 13.5 esté favorecida energéticamente.

Catenación es la tendencia a la formación de enlaces covalentes entre átomos de un elemento determinado, por ejemplo enlaces C–C en hidrocarburos o enlaces S–S en polisulfuros.

La especial fuerza del enlace C–C contribuye al hecho de que la catenación sea común en los compuestos del carbono. Sin embargo, debe hacerse hincapié en que pueden estar involucrados factores *cinéticos* además de termodinámicos y cualquier discusión detallada sobre factores cinéticos está sujeta a complicaciones:

- Aún en el caso de que la ruptura del enlace C-C sea la etapa determinante de la velocidad, es la *energía* de disociación de enlace (energía en el punto cero: *véase*) más que el término de entalpía lo que importa.
- Las reacciones son con frecuencia procesos bimoleculares en los cuales la ruptura y la formación de enlaces tiene lugar simultáneamente y, en tales casos, la velocidad de la reacción puede que no tenga relación con la diferencia entre los términos de entalpía de enlace de reactantes y productos.

Al contrario que los últimos elementos del grupo 14, el C no suele expandir su octeto de electrones de valencia y, mientras que se conocen complejos tales como $[SiF_6]^{2-}$ y $[Sn(OH)_6]^{2-}$, no ocurre lo mismo con los análogos de carbono. El hecho de que el CCl_4 sea cinéticamente inerte frente a la hidrólisis mientras que el $SiCl_4$ es rápidamente hidrolizado por el agua, se ha achacado tradicionalmente a la capacidad de los orbitales 3*d* del Si para estabilizar un estado de transición asociativo. Esto ha sido cuestionado por la sugerencia de que el fenómeno es de origen estérico asociado simplemente con la menor accesibilidad del C debido a que los enlaces C–Cl son más cortos que los enlaces Si–Cl.

El posible papel del enlace π (*p-d*) para el Si y los últimos elementos del grupo 14 ha sido un tema controvertido (*véase*), volveremos sobre ello en la . Por otra parte, el enlace π (*p-d*) que conduce a enlaces homonucleares dobles y triples, tan comunes en la química del carbono, es relativamente poco importante al final del grupo. Una situación similar se observa en los grupos 15 y 16. El derivado de mesitilo **13.1** fue el primer compuesto que se caracterizó con un enlace Si=Si; en el espectro Raman se asigna una absorción a 529 cm^{-1} al modo ν(Si=Si) y en la estructura en estado sólido, la distancia de enlace Si–Si de 216 pm es menos del doble del valor de r_{cov} (2 × 118 pm). Dichas especies están estabilizadas con respecto a la polimerización por la presencia de sustituyentes voluminosos como mesitilo (en **13.1**), CMe_3 o $CH(SiMe_3)_2$. La unidad central Si_2C_4 en **13.1** es plana permitiendo el solapamiento de los orbitales perpendiculares 3*p* para la formación del enlace π; los sustituyentes voluminosos mesitilo adoptan una conformación de «rueda de paletas» que minimiza las interacciones estéricas.[†] Por el contrario, los estudios teóricos con Si_2H_4 (para el cual se han obtenido pruebas por espectrometría de masas), indican que la estructura no plana está energéticamente favorecida. La misma conformación *trans*-angular ha sido observada experimentalmente para compuestos Sn_2R_4 (*véase* y el texto que la acompaña). Los enlaces triples silicio-silicio todavía no se conocen. Estudios teóricos sobre un hipotético HSi≡SiH sugieren que una estructura no lineal es preferida energéticamente a una estructura parecida al acetileno. Los esfuerzos experimentales para hacer realidad el enlace Si≡Si continúan (*véase*).

[†] En un segundo polimorfo caracterizado estructuralmente, la orientación de los grupos mesitilo difiere, *véase*: R. Okazaki and R. West (1996) *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 39, p. 231.

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 13.4 Toxicidad del plomo

Las sales de plomo son extremadamente tóxicas. La ingestión de una sal de plomo soluble puede producir un envenenamiento agudo y la exposición a largo plazo a una fuente del metal (por ejemplo, tuberías de agua viejas, pinturas con Pb) puede acarrear el envenenamiento crónico. Compuestos organometálicos de plomo(IV) tales como Et_4Pb, utilizados como aditivos antidetonantes en los combustibles de motores, atacan el sistema nervioso. En una importante investigación, el análisis de los vinos producidos entre 1962 y 1991 con uvas cultivadas en viñedos al borde de la carretera, mostró algo de correlación entre una disminución del contenido en Pb y la introducción de combustibles sin plomo. Agentes secuestrantes como $[EDTA]^{4-}$ (*véase* **Ecuación 6.75**) se utilizan para formar complejos con los iones Pb^{2+} en el organismo produciéndose su eliminación por excreción natural.

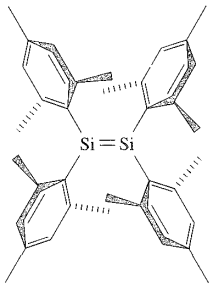
Las juntas entre metales, incluyendo las de componentes electrónicos, han utilizado tradicionalmente soldaduras de SnPb. Sin embargo, en la Unión Europea, la nueva legislación medioambiental se propone la supresión de este uso del plomo para 2006 o 2007; también en Japón y EEUU se están dando pasos hacia soldaduras sin plomo. La soldadura SnPb eutéctica exhibe muchas propiedades deseables (por ejemplo, bajo punto de fusión, facilidad de trabajo y bajo precio) y supone un reto para iniciativas de investigación y desarrollo encontrar aleaciones para soldaduras sin plomo que reproduzcan estas propiedades. Soldaduras basadas en Sn con Ag, Bi, Cu y Zn como metales de aleación son los candidatos más prometedores y, entre ellas, las soldaduras de SnAgCu (3-4% en peso de Ag y 0.5-0.9% en peso de Cu) son los primeros candidatos para su uso en la industria electrónica.

Bibliografía adicional

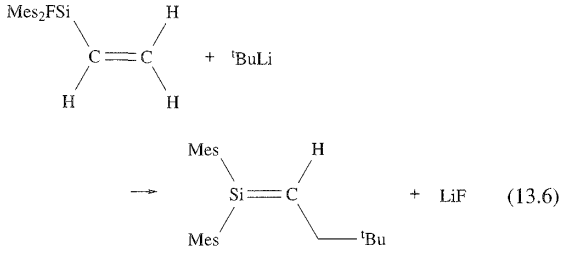
R. A. Goyer (1988) *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*, eds H. G. Seiler, H. Sigel and A. Sigel, Marcel Dekker, New York, p. 359 – «Plomo».

R. Lobinski *et al.* (1994) *Nature*, vol. 370, p. 24 – «Organoplomo en el vino».

K. Suganuma (2001) *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 5, p. 55 – «Avances en la soldadura sin plomo para la electrónica».



La formación de enlaces π (p-p) entre C y Si también es rara; un ejemplo se muestra en la Ecuación 13.6. En 1999, fueron confirmados los primeros ejemplos de un enlace C≡Si en las moléculas en fase gas HC≡SiF y HC≡SiCl. Estas especies se detectaron utilizando espectrometría de masas de neutralización-reionización, pero no han sido aisladas.



(13.6)

En 1987 se informó del primer enlace doble Ge=C; desde entonces se han conocido varios ejemplos, entre ellos $Mes_2Ge{=}CHCH_2{}^tBu$ que es estable a 298 K. La formación de enlaces Ge=Ge se describe en la Sección 18.5.

Núcleos activos en RMN

La Tabla 13.1 recoge los núcleos activos en RMN para los elementos del grupo 14. Aunque la abundancia isotópica de ^{13}C es solo del 1.1%, el uso de la espectroscopía ^{13}C-RMN es muy importante. La baja abundancia significa que, a menos que una muestra sea enriquecida isotópicamente, no se van a observar picos satélite por ejemplo en un espectro ^1H-RMN y la aplicación del ^{13}C como núcleo activo en RMN reside en su *observación directa*. La aparición de picos satélite debidos al acoplamiento de un núcleo observado tal como ^1H con ^{29}Si o ^{119}Sn tiene valor diagnóstico (*véase* caso 5 en la). La observación directa de núcleos ^{29}Si es un medio de rutina para caracterizar compuestos que contienen Si. La espectroscopía de RMN de estaño-119 (el ^{119}Sn está favorecido generalmente frente al ^{117}Sn para la observación directa) también es valiosa; el intervalo de desplazamiento químico es grande y, como en muchos heteronúcleos, los valores de δ pueden proporcionar una indicación de los ambientes de coordinación.

Espectroscopía Mössbauer

El núcleo ^{119}Sn es adecuado para la espectroscopía Mössbauer (*véase*) y los valores de desplazamiento de los isómeros pueden utilizarse para distinguir entre ambientes de Sn(II) y Sn(IV). Los datos espectroscópicos pueden también proporcionar información sobre el número de coordinación del centro de Sn.

Ejemplo resuelto 13.1 Espectroscopía de RMN

El espectro ^{1}H-RMN de $SnMe_4$ consiste en un singlete con dos dobletes superpuestos. Las constantes de acoplamiento para los dobletes son 52 y 54 Hz y la señal global de cinco líneas exhibe un patrón aproximado de 4 : 4 : 84 : 4 : 4. Utilizar los datos de la Tabla 13.1 para interpretar el espectro.

En el $SnMe_4$ los doce protones son equivalentes y es de esperar una señal. El Sn tiene dos núcleos activos en RMN: ^{117}Sn (7.6%, $I = \frac{1}{2}$) y ^{119}Sn (8.6%, $I = \frac{1}{2}$). Los núcleos ^{1}H se acoplan con el núcleo ^{117}Sn para dar un doblete y con el núcleo ^{119}Sn para dar otro doblete. La intensidad relativa de las líneas de la señal refleja la abundancia de los núcleos activos:

- el 83.8% de los núcleos ^{1}H están en moléculas que contienen isótopos de Sn que no son activos y estos protones dan lugar a un singlete;
- el 7.6% de los núcleos ^{1}H están en moléculas que contienen ^{117}Sn y esos protones dan lugar a un doblete;
- el 8.6% de los núcleos ^{1}H están en moléculas que contienen ^{119}Sn y esos protones dan lugar a un doblete.

Las constantes de acoplamiento para los dobletes son 52 y 54 Hz. A partir de los datos proporcionados no es posible asignar estos al acoplamiento de un isótopo determinado. (De hecho, $J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H}) = 52$ Hz y $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 54$ Hz.)

Ejercicios de autoevaluación

Datos: *véase* Tabla 13.1; ^{1}H y ^{19}F, 100%, $I = \frac{1}{2}$.

1. El espectro ^{13}C-RMN del Me_2SnCl contiene cinco líneas con un patrón no binomial; la separación entre las líneas exteriores es de 372 Hz. Interpretar estos datos.
   [*Respuesta* Como en el ejemplo resuelto; $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 372$ Hz]
2. Además de en el valor del desplazamiento químico, ¿Cómo es de esperar que difieran los espectros ^{1}H-RMN con buena resolución de Me_4Sn y Me_4Si?
   [*Respuesta* Tener en cuenta el % de abundancia de los núcleos activos]
3. Explicar por qué el espectro ^{29}Si-RMN de SiH_3CH_2F consiste en un cuadruplete (J 203 Hz) de dobletes (J 25 Hz) de tripletes (J 2.5 Hz).
   [*Respuesta* el ^{29}Si se acopla a ^{1}H directamente unidos, a ^{19}F a través de dos enlaces y a ^{1}H a través de dos enlaces]

13.4 Alótropos del carbono

Grafito y diamante: estructura y propiedades

Ya hemos descrito la estructura rígida del diamante (Figura 5.19a). El diamante no es la forma del elemento más estable termodinámicamente sino que es *metaestable*. A temperatura ambiente, la conversión del diamante en grafito está favorecida termodinámicamente (Ecuación 13.7) haciendo del grafito el estado estándar del C a 298 K. Sin embargo, la Reacción 13.7 es infinitamente lenta.

$$\text{C(diamante)} \rightarrow \text{C(grafito)}$$

$$\Delta G_r^\circ\ (298\ \text{K}) = -2.9\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (13.7)$$

Un estado es *metaestable* si existe sin un cambio observable aunque sea inestable termodinámicamente con respecto a otro estado.

El diamante tiene una densidad más elevada que el grafito ($\rho_{\text{grafito}} = 2.25$; $\rho_{\text{diamante}} = 3.51$ g cm^{-3}) y esto permite obtener diamantes artificiales a partir de grafito a presión elevada. Existen dos modificaciones estructurales del grafito. La forma «normal» es el grafito α y puede convertirse en la forma β por molido; la transición $\beta \rightarrow \alpha$ tiene lugar por encima de 1298 K. Ambas formas poseen estructuras en capas; la Figura 13.4a muestra el grafito «normal». (Compárese la estructura del grafito con la del nitruro de boro en la Figura 12.18.) Las distancias de enlace C–C *intra*capa son iguales (142 pm) mientras que las distancias *inter*capa son 335 pm; la comparación de estas distancias con los valores para el C de $r_{\text{cov}} = 77$ pm y $r_v = 185$ pm indica que mientras que el enlace covalente está presente dentro de cada capa, solo operan débiles interacciones de van der Waals entre capas adyacentes. El grafito se parte fácilmente y se utiliza como lubricante; estos hechos son consecuencia directa de las interacciones débiles entre capas. La conductividad eléctrica (*véase*) del grafito α depende de la dirección; en una dirección paralela a la de las capas, la resistividad eléctrica es $1.3 \times 10^{-5}\ \Omega$ m (a 293 K) pero es $\approx 1\ \Omega$ m en dirección perpendicular a las capas. Cada átomo de C tiene cuatro electrones de valencia y forma tres enlaces σ, dejando un electrón para participar en enlace π deslocalizado. Los orbitales moleculares π se extienden por cada capa y mientras que los OM enlazantes están totalmente ocupados, la separación interbandas entre ellos y los OM antienlazantes vacíos es muy pequeña, haciendo que la conductividad eléctrica en dirección *paralela* a las capas se acerque a la del metal. Por el contrario, la resistividad eléctrica del diamante es $1 \times 10^{11}\ \Omega$ m, lo que hace del diamante un excelente aislante.

El grafito es más reactivo que el diamante; se oxida con el O_2 atmosférico por encima de 970 K mientras que el diamante se quema a >1170 K. El grafito reacciona con HNO_3 concentrado, en caliente para dar el compuesto aromático $C_6(CO_2H)_6$. A continuación se consideran algunos tipos específicos de reacciones.

Grafito: compuestos de intercalación

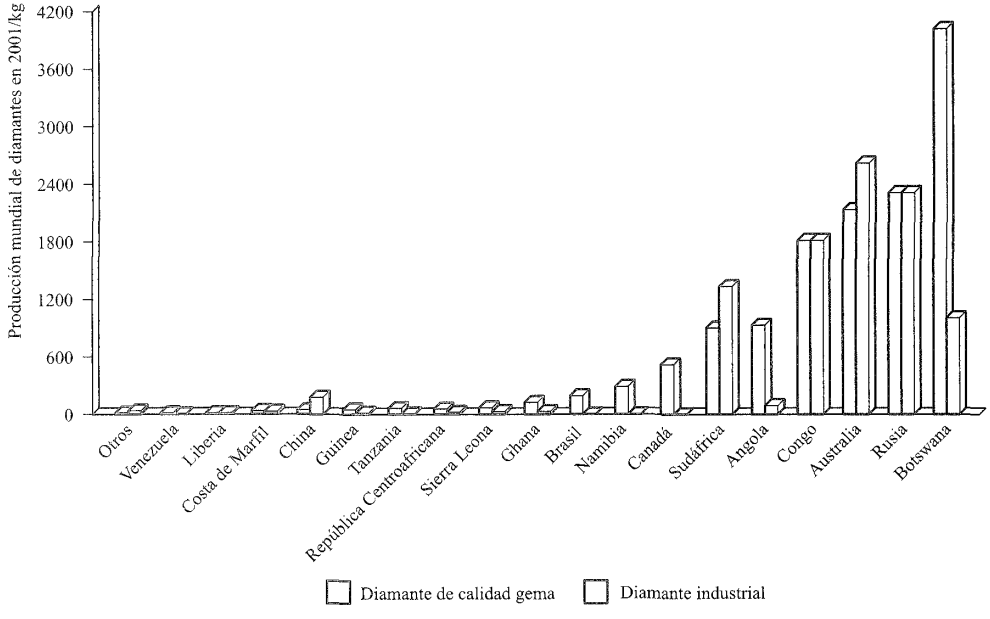
El grafito posee la notable propiedad de formar muchos compuestos de *intercalación* (*laminares* o *grafíticos*) cuya formación supone la separación de las capas de carbono y la penetración de átomos o iones entre ellas. Hay dos tipos generales de compuestos:

APLICACIONES

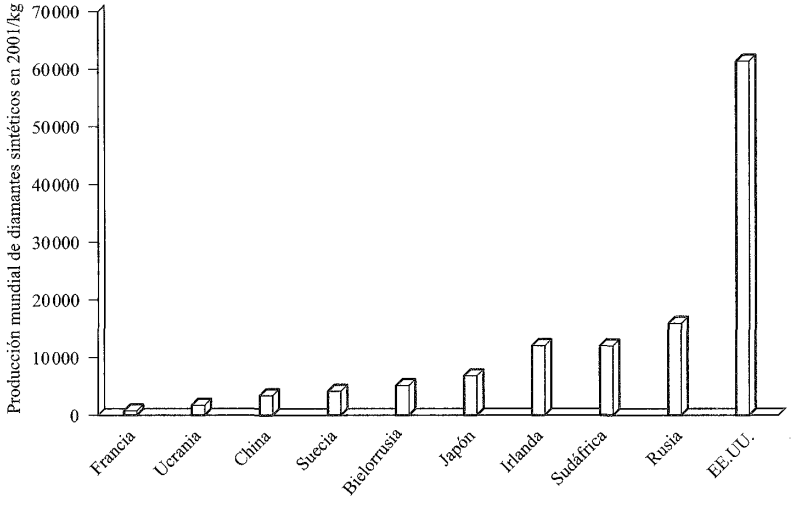
Cuadro 13.5 Diamantes: piedras preciosas y más

El valor comercial de los diamantes como piedras preciosas es bien reconocido y la producción mundial de diamantes de calidad gema en 2001 se muestra en el gráfico (a) siguiente. El gráfico también muestra la producción de diamantes (de calidad no gema) utilizados para usos industriales. Como el diamante es la sustancia más dura conocida, tiene una aplicación generalizada como abrasivo y en herramientas para cortar y brocas para taladros. Estas aplicaciones se extienden desde brocas para taladros en minería hasta sierras de diamante para cortar cristales en láminas finísimas para la industria electrónica. El diamante exhibe propiedades eléctricas, ópticas y térmicas (tiene una conductividad térmica más elevada que cualquier material a 298 K) que lo hacen adecuado para su uso en recubrimientos resistentes a la corrosión y al desgaste, en sumideros térmicos de circuitos eléctricos y en ciertos tipos de lentes. Una aplicación de laboratorio es en celdas yunque de diamante en las cuales los diamantes del extremo de los pistones se comprimen alcanzando presiones de hasta 200 GPa. Dichas presiones son comparables a las que existen en el centro de la Tierra. Una junta de acero inoxidable colocada entre los diamantes proporciona una cámara para la muestra. Los diamantes son transparentes a la radiación IR, visible, UV cercano y rayos X y por tanto las celdas yunque pueden utilizarse junto con equipamiento de espectroscopía y difracción de rayos X para estudiar las fases de alta presión de minerales.

La demanda industrial de diamantes se satisface en parte con los diamantes sintéticos cuya producción mundial en 2001 se muestra en el gráfico (b). En condiciones de presión mayor de 12.5×10^3 MPa y temperatura de $\approx$3000 K, el grafito se transforma en diamante. Los diamantes sintéticos se producen disolviendo grafito en un metal fundido (por ejemplo, Fe) y cristalizando la mezcla en condiciones adecuadas de P y T elevadas. Una vez enfriado, el metal se disuelve en ácido, dejando diamantes sintéticos de tamaño comprendido entre $\approx$0.05 y 0.5 mm. Los principales usos de estos diamantes industriales incluyen el molido, el afilado (por ejemplo, suavizando el calibre del cilindro), hojas de sierra y polvos de pulido. La importancia relativa de la producción de diamantes sintéticos (que ha aumentado de manera espectacular desde 1950) comparada con la extracción del material natural se ve claramente comparando las escalas de los dos gráficos mostrados a continuación. EEUU es el líder mundial en la fabricación de diamantes sintéticos, mientras que las principales reservas de diamantes de calidad gema están en África, Australia, Canadá y Rusia; la explotación de las reservas canadienses está siendo ampliada y la primera mina de diamantes subterránea debería empezar su producción en 2005.



(a)



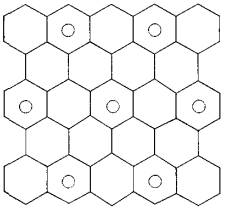
(b)

[Datos: US Geological Survey utilizando un factor de conversión de 5 quilates = 1 g]

- incoloros, no conductores de la electricidad en los que las capas de carbono se pliegan debido a la saturación de átomos de C y pérdida del sistema π;
- coloreados, conductores eléctricos en los que se retiene la forma plana y la deslocalización π de las capas.

El monofluoruro de carbono polimérico, CF_n ($n \leqslant 1$), es un ejemplo muy estudiado del primer tipo de compuesto. Se forma cuando el F_2 reacciona con grafito a 720 K (o a temperatura más baja en presencia de HF), aunque a 970 K el producto es CF_4 monomérico. El contenido de flúor en materiales formulados como CF_n es variable y su color varía siendo blanco cuando $n \approx 1.0$. El monofluoruro de carbono posee una estructura en capas y se utiliza como lubricante siendo más resistente que el grafito a la oxidación atmosférica a elevadas temperaturas. Parte de una capa se muestra en la Figura 13.4b; en el compuesto ideal CF, cada átomo de C es tetraédrico; cada distancia de enlace C–C en una capa es 154 pm y entre capas es 820 pm, es decir, más del doble que en el grafito α.

La segunda clase de compuestos de intercalación incluye las sales azules de grafito formadas con ácidos fuertes en presencia de agentes oxidantes y los compuestos de aspecto metálico rojos o azules formados cuando el grafito reacciona con metales del grupo 1. Por ejemplo, cuando el grafito se trata con un exceso de K (y el metal sin reaccionar se elimina con Hg), se obtiene un material paramagnético de color cobre formulado como $K^+[C_8]^-$. La penetración de iones K^+ entre las capas provoca cambios estructurales en el esqueleto de grafito: las capas inicialmente alternadas (Figura 13.4a) se vuelven eclipsadas y el espacio entre capas aumenta de 335 a 540 pm. Los iones K^+ están situados por encima (o por debajo) de los centros de anillos C_6 alternados, como se indica en la estructura **13.2**, formando capas de motivos centrados en hexágonos.

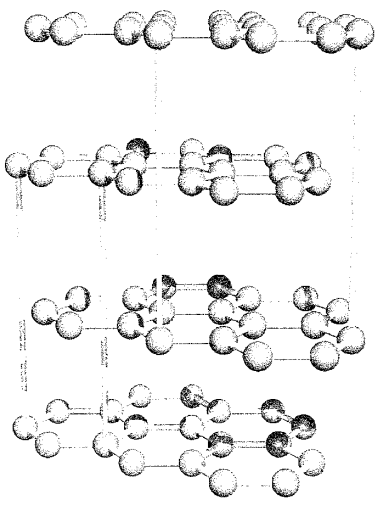


(13.2)

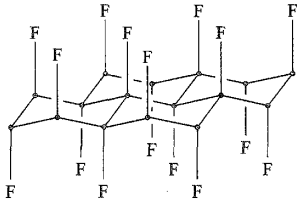
La conductividad eléctrica de KC_8 es mayor que la del grafito α, lo que está de acuerdo con la adición de electrones al sistema π deslocalizado. El calentamiento de KC_8 conduce a la formación de una serie de productos de descomposición al eliminarse el metal (Ecuación 13.8). La estructura de estos materiales está relacionada, habiendo una, dos, tres, cuatro o cinco capas de carbono respectivamente entre las capas de iones K^+.

$$KC_8 \xrightarrow{\Delta} KC_{24} \xrightarrow{\Delta} KC_{36} \xrightarrow{\Delta} KC_{48} \xrightarrow{\Delta} KC_{60} \qquad (13.8)$$

Dichos compuestos de intercalación con metales alcalinos son muy reactivos, inflamándose en el aire y explotando en contacto con el agua. El potasio puede ser sustituido por un metal del bloque *d* por reacción de KC_8 con el cloruro del metal, pero la elección del disolvente para las reacciones es crítico, como lo es la naturaleza de la sal del metal del bloque *d* (por ejemplo,



(a)



(b)

Fig. 13.4 (a) Parte de la red en capas infinita del grafito a (grafito «normal»); las capas son paralelas y los átomos de capas *alternas* están situados uno encima de otro. Esto se destaca con líneas amarillas en el diagrama. (b) Parte de una capa de la estructura de CF_n para $n = 1$.

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ para fuentes de Cu^{2+} y Mn^{2+}). Los ejemplos incluyen MnC_{16}, FeC_{24} y CuC_{16} que contienen Mn(II), Fe(III) y Cu(II), respectivamente.

En los compuestos de intercalación que contienen metales, las capas de carbono están reducidas y resultan cargadas negativamente. Por el contrario, en compuestos de intercalación formados con ácidos fuertes en presencia de agentes oxidantes, las capas de carbono pierden electrones y resultan cargadas positivamente, por ejemplo el hidrogenosulfato de grafito, $[C_{24}]^+[HSO_4]^- \cdot 24H_2O$, que se produce al tratar el grafito con H_2SO_4 concentrado y un poco de HNO_3 o CrO_3. Un compuesto relacionado se forma cuando el ácido es $HClO_4$; en este compuesto de intercalación las capas planas de átomos de carbono están a 794 pm entre sí y están separadas por los iones $[ClO_4]^-$ y las moléculas de ácido. La reducción catódica de este material, o el tratamiento con grafito, da una serie de compuestos que corresponden a la eliminación secuencial de $HClO_4$. Estos materiales son mejores conductores eléctricos que el grafito y esto puede explicarse en términos de un mecanismo de huecos positivos (*véase*).

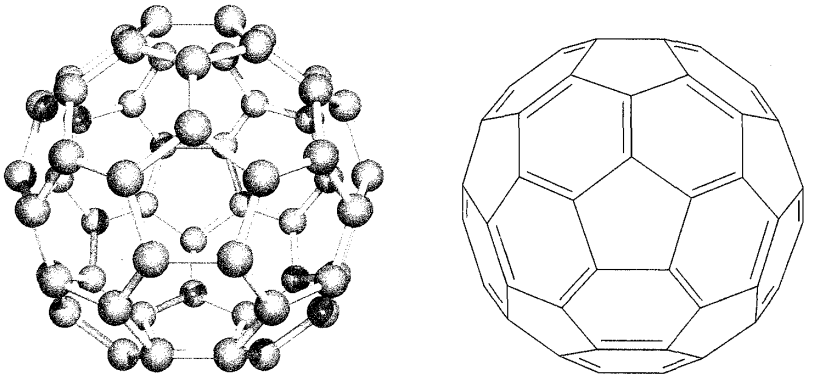
Otros compuestos de intercalación incluyen los formados con Cl_2, Br_2, ICl y haluros como KrF_2, UF_6 y $FeCl_3$. La reacción del grafito con $[O_2]^+[AsF_6]^-$ da como resultado la formación de la sal $[C_8]^+[AsF_6]^-$. Las propiedades catalíticas de algunos compuestos de intercalación de grafito los hacen de importancia práctica; por ejemplo, KC_8 es un catalizador de hidrogenación.

Fullerenos: síntesis y estructura

En 1985 Kroto, Smalley y colaboradores descubrieron que, sometiendo el grafito a radiación láser a $>10\,000$ K, se formaban nuevos alótropos del carbono. El nombre de *fullerenos* se debe al arquitecto Buckminster Fuller, conocido por diseñar domos geodésicos. Todos los fullerenos son *moleculares* y la familia incluye C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{78}, C_{80} y C_{84}. Se han desarrollado varias rutas sintéticas para los fullerenos; C_{60} y C_{70} son los componentes mayoritarios de la mezcla formada al producirse hollín de grafito cuando se evaporan barras de grafito (aplicando un arco eléctrico entre ellas) en atmósfera de helio a ≈ 130 bar y el vapor condensa. La extracción del hollín con benceno da una disolución roja de la cual pueden separarse C_{60} y C_{70} por cromatografía. Las disoluciones de C_{60} en hexano o benceno son de color magenta mientras que las de C_{70} son rojas. Ahora se dispone comercialmente de ambos, C_{60} y C_{70}, lo que ha estimulado una rápida exploración de sus propiedades químicas.

La Figura 13.5a muestra la estructura de C_{60}. Aunque se han llevado a cabo varios estudios de difracción de rayos X de C_{60}, la forma casi esférica de la molécula ha llevado a frustrantes problemas de desorden en la orientación (*véase*). La molécula C_{60} pertenece al grupo puntual I_h y consiste en una red aproximadamente esférica de átomos conectados en anillos de 5 y 6 miembros; todos los átomos de C son equivalentes como indica el hecho de que el espectro ^{13}C-RMN del C_{60} exhibe un señal (δ + 143). Los anillos están dispuestos de tal manera que no hay anillos de 5 miembros adyacentes entre sí. Así, C_{60} (el fullereno más pequeño que puede aislarse como una especie estable) satisface la *Regla del Pentágono Aislado* (IPR).[†] La separación de los anillos de 5 miembros por los anillos de 6 miembros se ve fácilmente en la representación esquemática de C_{60} mostrada en la Figura 13.5b que también da un esquema de enlace. Cada átomo de C está unido por enlace covalente a otros tres en una disposición aproximadamente trigonal plana; la superficie relativamente grande de la «esfera» significa que solo hay una ligera desviación de la planaridad en cada centro de C. Hay dos tipos de enlaces C–C: los de las uniones de dos anillos hexagonales (extremos 6,6) tienen una longitud de 139 pm, mientras que los que están entre un anillo hexagonal y uno pentagonal (extremos 5,6) son más largos, 145.5 pm. Estas diferencias indican la presencia de enlaces dobles y sencillos localizados; similares descripciones de enlace son adecuadas para otras jaulas de fullerenos. Se consideran a continuación evidencias químicas de la presencia de dobles enlaces C=C. Después de C_{60}, el siguiente fullereno más pequeño que satisface IPR es C_{70}. La molécula C_{70} tiene simetría D_{5h} y es aproximadamente elipsoidal

[†] Para los orígenes de IPR, *véase*: H. W. Kroto (1985) *Nature*, vol. 318, p. 354.



(a) (b)

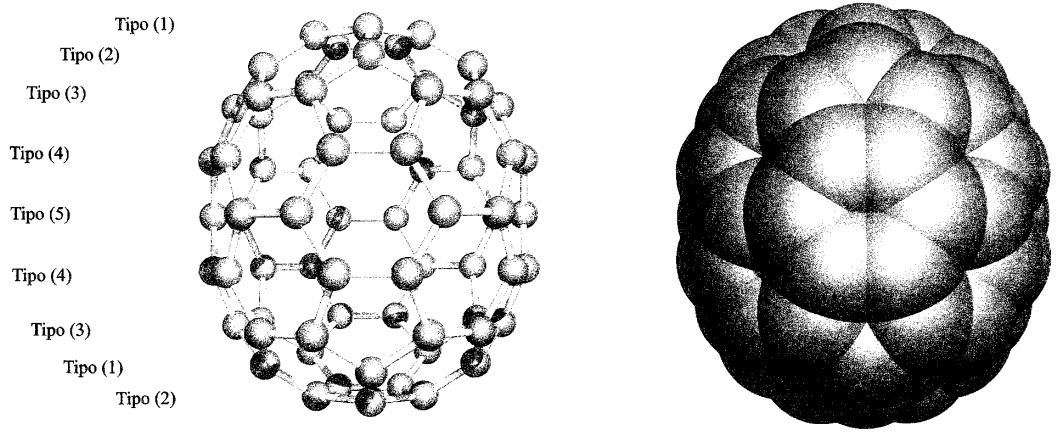
Fig. 13.5 (a) Estructura del fullereno C_{60}; la molécula, aproximadamente esférica, está compuesta por anillos condensados de 5 y 6 miembros de átomos de carbono. [Difracción de rayos X a 173 K del solvato de benceno $C_{60} \cdot 4C_6H_6$, M. F. Meidine *et al.* (1992) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1534.] (b) Representación del C_{60} con la misma orientación que en (a) pero mostrando solo la superficie de delante e ilustrando los enlaces localizados carbono-carbono dobles y sencillos.

(Figura 13.6); comprende anillos de 6 y 5 miembros organizados de manera que, como en C_{60}, los anillos de 5 miembros nunca están adyacentes. El espectro ^{13}C-RMN del C_{70} confirma que hay cinco ambientes de C en disolución, consistente con la estructura en estado sólido (Figura 13.6a).

Fullerenos: reactividad

Desde que se ha dispuesto de síntesis eficientes, la investigación sobre los fullerenos (en particular C_{60}) se ha disparado. Vamos a proporcionar una breve introducción a las propiedades químicas del C_{60}; los derivados organometálicos se tratan en la Sección 23.10 y la bibliografía al final del capítulo da un tratamiento más en profundidad.

La representación estructural de la Figura 13.5b sugiere anillos de benceno conectados, pero la química del C_{60} *no* recuerda la del benceno. Aunque C_{60} exhibe en pequeña medida carácter aromático, sus reacciones suelen reflejar la presencia de enlaces C–C dobles y sencillos *localizados*, por ejemplo C_{60} experimenta reacciones de *adición*. La reducción de Birch da una mezcla de polihidrofullerenos (Ecuación 13.9) siendo el producto domi-



(a) (b)

Fig. 13.6 Estructura del C_{70} determinada a partir de un estudio de rayos X de $C_{70} \cdot 6S_8$ [H. B. Bürgi *et al.* (1993) *Helv. Chim. Acta*, vol. 76, p. 2155]: (a) representación de bolas y barras que muestra los cinco tipos de átomos de carbono y (b) diagrama de espacio lleno que ilustra la forma elipsoidal de la molécula.

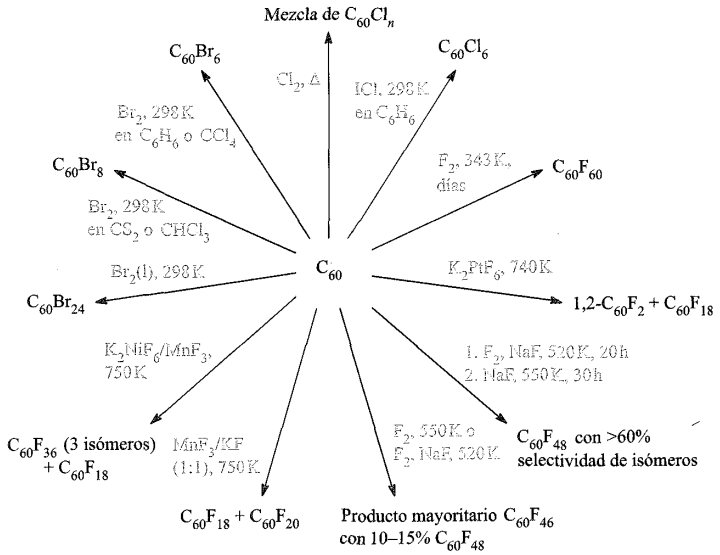
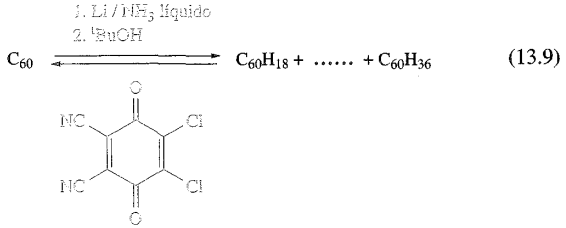
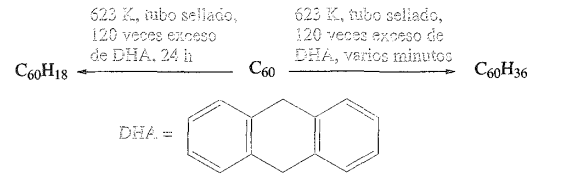


Fig. 13.7 Reacciones de halogenación de C_{60}. Aunque el número de posibles isómeros para los productos $C_{60}X_n$ donde $2 \leqslant n \leqslant 58$ es, como mínimo, grande, algunas de las reacciones (tales como la fluoración con NaF y F_2) son sorprendentemente selectivas.

nante $C_{60}H_{32}$; la reoxidación ocurre con la quinona mostrada. La Reacción 13.10 muestra una ruta selectiva a $C_{60}H_{36}$; el agente de transferencia de hidrógeno es el 9,10-dihidroantraceno (DHA). Además de ser un método selectivo de hidrogenación, el uso del 9,9′,10,10′-[D_4]dihidroantraceno proporciona un método selectivo de deuteración.





(13.10)

También tienen lugar adiciones de F_2, Cl_2 y Br_2 dependiendo el grado y la selectividad de la halogenación, de las condiciones (Figura 13.7). Como los átomos de F son pequeños, es posible la adición de F_2 a átomos adyacentes de C en C_{60}, por ejemplo para formar $1,2\text{-}C_{60}F_2$. Sin embargo, en la adición de Cl_2 o Br_2 los átomos de halógeno prefieren adicionarse a los átomos de C lejanos. Así, en $C_{60}Br_8$ y en $C_{60}Br_{24}$ (Figura 13.8a), los átomos de Br están en posición 1,3- o 1,4- entre sí. Del mismo modo que el pasar de benceno a ciclohexano causa un cambio de un ciclo plano a uno con forma bote o silla, la adición de sustituyentes al C_{60} produce una deformación de la superficie casi esférica. Esto se ilustra en la Figura 13.8 con las estructuras de $C_{60}Br_{24}$ y $C_{60}F_{18}$. La jaula C_{60} en $C_{60}Br_{24}$ incluye anillos C_6 tanto bote como silla. La adición de un Br a un átomo de C produce un cambio de hibridación sp^2 a sp^3. La disposición de los átomos de Br en la superficie de la jaula C_{60} es tal que están relativamente alejados entre sí. Por el contrario, en $C_{60}F_{18}$ (Figura 13.8b), los átomos de F están en posición 1,2- y la jaula C_{60} experimenta un «aplanamiento» severo en el lado asociado con la adición del flúor. En el centro de la parte aplanada de la jaula está situado un anillo C_6 plano (mostrado en el centro de la parte inferior de la Figura 13.8b). Este anillo tiene longitudes de enlace C–C idénticas (137 pm) y posee carácter aromático. Está rodeado por átomos de C con hibridación sp^3 cada uno de los cuales lleva un átomo de F.

La naturaleza semejante a alqueno del C_{60} se refleja en una variedad de reacciones tales como la adición de un átomo de O para dar un epóxido ($C_{60}O$) y de O_3 a 257 K para dar un ozónido intermedio ($C_{60}O_3$). En disolventes hidrocarburo, la adición tiene lugar en la unión de dos anillos de 6 miembros (un enlace 6,6), es decir, en un enlace C=C, como se muestra en el Esquema 13.11. La pérdida de O_2 a partir de $C_{60}O_3$ da $C_{60}O$ pero la estructura de este producto depende de las condiciones de reacción. A 296 K, el producto es un epóxido con el O unido a un enlace 6,6. Por el contrario, la fotólisis abre la jaula y el átomo de O hace de puente en un extremo 5,6 (Esquema 13.11).

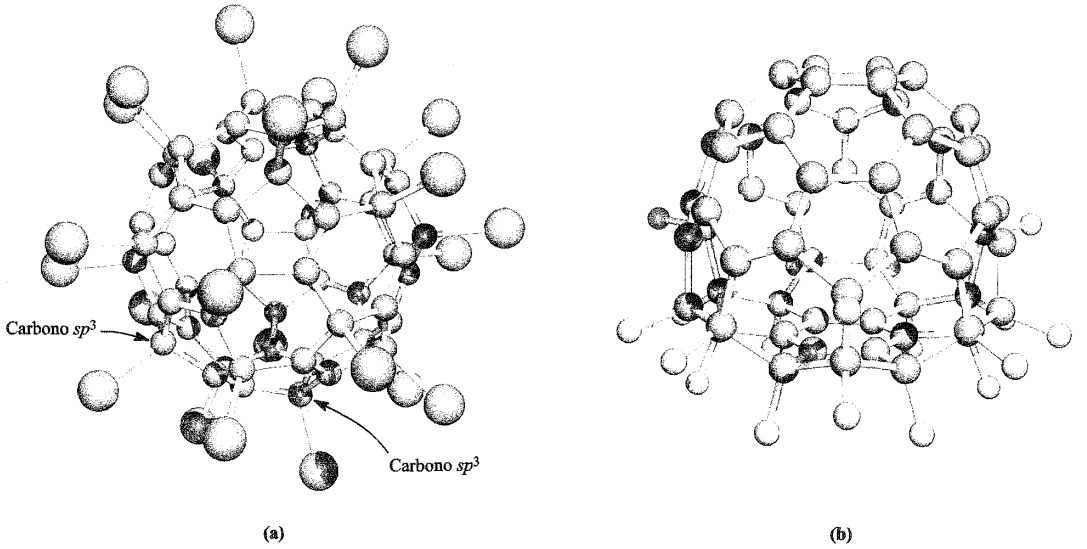
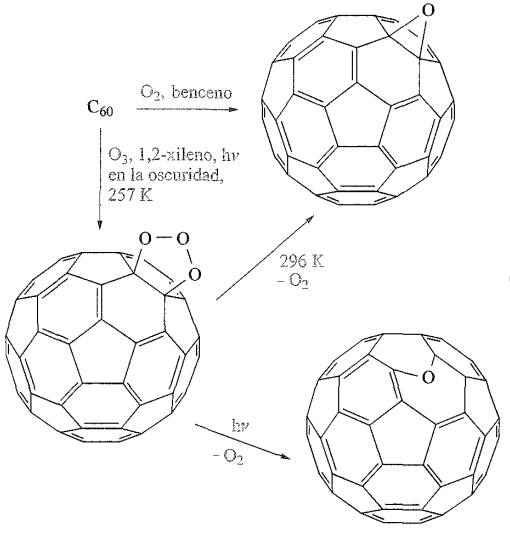
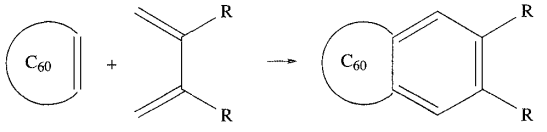


Fig. 13.8 (a) Estructura de $C_{60}Br_{24}$ determinada por difracción de rayos X a 143 K [F. N. Tebbe *et al.* (1992) *Science*, vol. 256, p. 822]. La introducción de sustituyentes tiene como resultado la deformación de la superficie C_{60}; compárese la estructura de $C_{60}Br_{24}$ con la de C_{60} en la Figura 13.5a que muestra la jaula C_{60} con una orientación similar. (b) Estructura (difracción de rayos X a 100 K) de $C_{60}F_{18}$ [I. S. Neretin *et al.* (2000) *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 39, p. 3273]. Obsérvese que los átomos de F están todos asociados con la parte «aplanada» de la jaula de fullereno. Código de colores: C, gris; Br, dorado; F, verde.



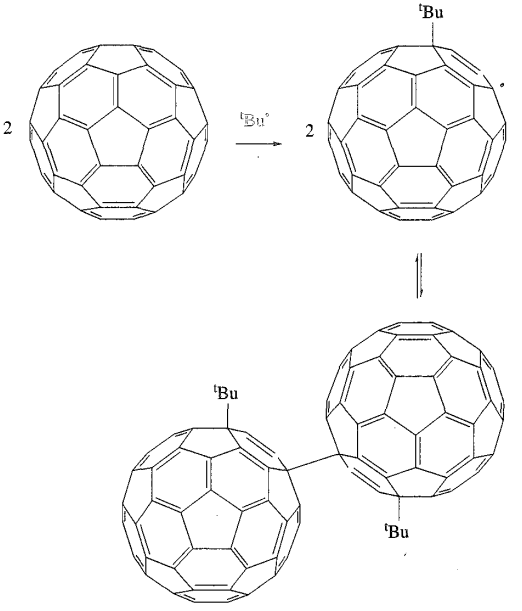
(13.11)

Otras reacciones típicas del carácter de doble enlace son la formación de productos de cicloadición (representados de forma esquemática en la Ecuación 13.12) y algunas se han desarrollado para preparar una variedad de derivados bastante exóticos.



(13.12)

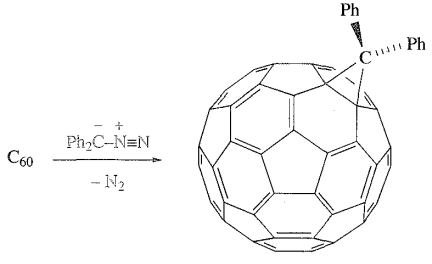
Las reacciones de C_{60} con radicales libres tienen lugar con facilidad, por ejemplo la fotólisis de RSSR produce RS$^{\cdot}$ que reacciona con C_{60} para dar $C_{60}SR^{\cdot}$, aunque éste es inestable con respecto a la regeneración de C_{60}. La estabilidad de especies radicalarias $C_{60}Y^{\cdot}$ depende en gran medida del impedimento es-



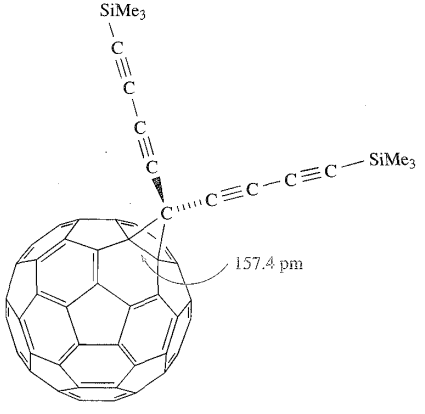
(13.13)

térico de Y. Cuando se sigue la reacción de $^tBu^{\cdot}$ (producido por fotólisis de un haluro de *tert*-butilo) con C_{60} por espectroscopía ESR (que detecta la presencia de electrones desapareados), la intensidad de la señal debida al radical $C_{60}{}^tBu^{\cdot}$ aumenta en el intervalo de temperatura 300-400 K. Estos datos están de acuerdo con el Equilibrio 13.13, con la formación reversible y ruptura de un enlace C–C interjaula.

La formación de metanofullerenos, $C_{60}CR_2$, tiene lugar por reacción en los extremos 5,6 o 6,6 de C_{60}. Para los productos de adición 6,6, el producto de la reacción de C_{60} con difenilazometano es $C_{61}Ph_2$ (Ecuación 13.14); inicialmente, los datos estructurales sugerían que la reacción era un ejemplo de «expansión de jaula» en la que la adición de la unidad CPh_2 iba acompañada de la ruptura del enlace C–C marcado con *a* en la Ecuación 13.14. Esta conclusión no concordaba con los datos de espectroscopía de RMN y los cálculos teóricos, y un estudio de difracción de rayos X a baja temperatura del compuesto **13.3** han confirmado que los metanofullerenos puente en el extremo 6,6 deben describirse en términos de una jaula C_{60} compartiendo un enlace C–C con un anillo de ciclopropano.

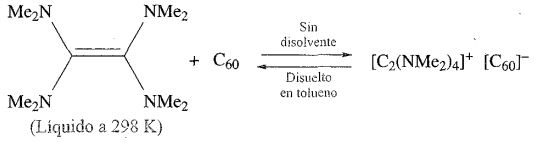


(13.14)



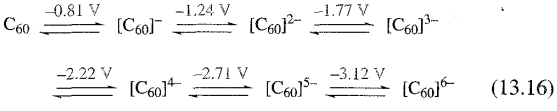
(13.3)

Estudios teóricos con C_{60} muestran que el LUMO está triplemente degenerado y que la separación HOMO-LUMO (*véase*) es relativamente pequeña. De ahí se deduce que la reducción de C_{60} debe lograrse fácilmente. Se han preparado varios complejos de transferencia de carga en los cuales una molécula dadora adecuada transfiere un electrón a C_{60}, como en la Ecuación 13.15. El producto concreto tiene importancia porque, al enfriar a 16 K, se vuelve *ferromagnético* (*véase*).



(13.15)

La reducción electroquímica de C_{60} da como resultado la formación de una serie de iones *fulleruro*, $[C_{60}]^{n-}$ donde $n = 1 - 6$. Los potenciales en el punto medio (obtenidos utilizando voltametría cíclica y medidos respecto al par ferrocenio/ferroceno, $Fc^+/Fc = 0$ V, ferroceno; *véase*) para las etapas reversibles de un electrón a 213 K se dan en el Esquema 13.16.



(13.16)

Por valoración de C_{60} en NH_3 líquido frente a una disolución de Rb/NH_3 (*véase*) a 213 K, se observan cinco etapas de reducción sucesivas y los aniones $[C_{60}]^{n-}$ se han estudiado por espectroscopía vibracional y electrónica. A bajas temperaturas, algunas sales fulleruro de metales alcalinos del tipo $[M^+]_3[C_{60}]^{3-}$ se vuelven *superconductoras* (*véase*). La estructura de los fulleruros M_3C_{60} puede describirse en términos de iones M^+ ocupando huecos intersticiales en una red formada por jaulas C_{60} casi esféricas con empaquetamiento compacto. En K_3C_{60} y Rb_3C_{60}, las jaulas $[C_{60}]^{3-}$ están dispuestas en una red fcc y los cationes ocupan totalmente los huecos octaédricos y tetraédricos (Figura 13.9). La temperatura a la cual un material se vuelve superconductor es su *temperatura crítica*, T_c. Los valores de T_c para K_3C_{60} y Rb_3C_{60} son 18 K y 28 K respectivamente y para Cs_3C_{60} (en el cual las jaulas C_{60} adoptan una red bcc), $T_c = 40$ K. Aunque Na_3C_{60} está relacionado estructu-

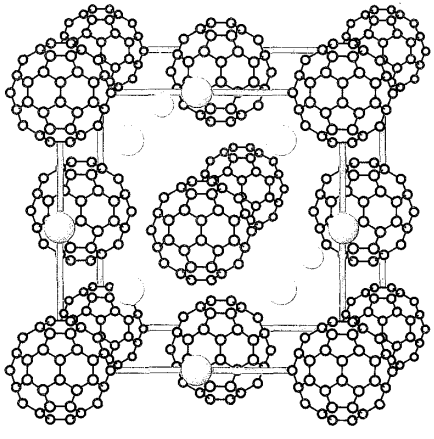


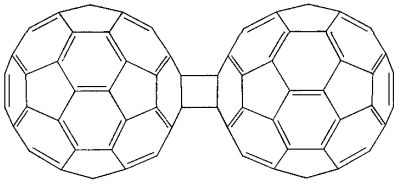
Fig. 13.9 Representación de la estructura de K_3C_{60} y Rb_3C_{60}, en la cual las jaulas $[C_{60}]^{3-}$ están dispuestas en una red fcc con los iones M^+ ocupando todos los huecos octaédricos (gris) y tetraédricos (rojo). Algunos de los cationes en la celda unidad están escondidos por los aniones $[C_{60}]^{3-}$.

ralmente con K_3C_{60} y Rb_3C_{60}, no es superconductor. El ion paramagnético $[C_{60}]^{2-}$ ha sido aislado como la sal (Reacción 13.17 y Sección 10.8).

$$C_{60} \xrightarrow[\text{tolueno/crypt-222}]{\text{DMF·K}} [K(\text{crypt-222})]_2[C_{60}] \qquad (13.17)$$

En estado sólido, las jaulas $[C_{60}]^{2-}$ están dispuestas en capas con empaquetamiento hexagonal, aunque las jaulas están bien separadas; los cationes $[K(\text{crypt-222}]^+$ residen entre las capas de aniones fulleruro.

El acoplamiento de moléculas C_{60} a través de una cicloadición [2 + 2] para dar C_{120} (**13.4**) puede lograrse por medio de una reacción en estado sólido por laminado con vibración a alta velocidad de C_{60} en presencia de cantidades catalíticas de KCN. Cuando se calienta a 450 K durante un breve periodo de tiempo, la molécula C_{120} se disocia en C_{60}.



(13.4)

Los *metalofullerenos endoédricos* son una serie de compuestos sorprendentes en los que los átomos metálicos están encapsulados en la jaula de fullereno; la familia general se denota como $M_x@C_n$. Entre los ejemplos de estos compuestos están $Sc_2@C_{84}$, $Y@C_{82}$, $La_2@C_{80}$ y $Er@C_{60}$. En general, los fullerenos más grandes producen compuestos más estables que C_{60}. Los compuestos se preparan por vaporización de barras de grafito impregnadas con un óxido metálico o un carburo metálico apropiado. Utilizando la espectroscopía ^{13}C y ^{139}La-RMN, se ha demostrado que los dos átomos de lantano en $La_2@C_{80}$ experimentan un movimiento circular dentro de la jaula de fullereno.

Nanotubos de carbono

Los *nanotubos* de carbono se descubrieron en 1991 y consisten en jaulas alargadas, a las que se puede imaginar como láminas semejantes al grafito enrolladas, es decir, a diferencia de los fullerenos, los nanotubos consisten en redes de anillos condenados de 6 miembros. Los nanotubos son muy flexibles y tienen un gran potencial en la ciencia de materiales. Como resultado, la investigación en esta área es un «tema caliente» pero cae fuera del alcance de este libro; la bibliografía al final del capítulo proporciona acceso al área.

13.5 Propiedades estructurales y químicas de silicio, germanio, estaño y plomo

Estructura

La estructura en estado sólido de Si, Ge, Sn y Pb y la tendencia de semiconductor a metal al bajar en el grupo ya se han estudiado:

- red tipo diamante de Si, Ge y α-Sn (Sección 5.11 y Figura 5.19);
- polimorfismo del Sn (Sección 5.4);
- estructura del Pb (Sección 5.3);
- propiedades semiconductoras (Sección 5.9).

Propiedades químicas

El silicio es mucho más reactivo que el carbono. A temperatura elevada el Si se combina con O_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2, S_8, N_2, P_4, C y B para dar compuestos binarios. El silicio libera H_2 de álcali acuoso (Ecuación 13.18), pero es insoluble en ácidos que no sean una mezcla de HNO_3 y HF concentrados.

$$Si + 4[OH]^- \rightarrow [SiO_4]^{4-} + 2H_2 \qquad (13.18)$$

Al bajar en el grupo 14, el carácter electropositivo y la reactividad de los elementos aumenta. En general, el Ge se comporta de forma similar al Si pero, al ser más electropositivo, reacciona con HNO_3 concentrado (formando GeO_2) y no reacciona con álcali acuoso. La reacción entre Ge y HCl o H_2S da $GeCl_4$ o GeS_2 respectivamente. Aunque se necesitan temperaturas elevadas para la reacción entre Sn y O_2 (para dar SnO_2) o azufre (dando SnS_2), el metal reacciona fácilmente con halógenos para dar SnX_4. El estaño se ve poco afectado por HCl o H_2SO_4 diluidos, pero reacciona con HNO_3 diluido (para dar $Sn(NO_3)_2$ y NH_4NO_3) y con ácidos concentrados para dar $SnCl_2$ (a partir de HCl) y $SnSO_4$ y SO_2 (a partir de H_2SO_4). El álcali diluido en caliente oxida el metal a Sn(IV) según la Ecuación 13.19.

$$Sn + 2[OH]^- + 4H_2O \xrightarrow{-2H_2} \left[\begin{array}{c} OH \\ HO \diagup\!\!\!\diagup \quad \diagdown\!\!\!\diagdown OH \\ Sn \\ HO \diagdown\!\!\!\diagdown \quad \diagup\!\!\!\diagup OH \\ OH \end{array}\right]^{2-} \qquad (13.19)$$

Un material *pirofórico* se inflama espontáneamente.

Cuando está finamente dividido, el Pb es pirofórico pero las piezas grandes se pasivan con recubrimientos, por ejemplo de PbO y la reacción con O_2 del aire tiene lugar solo por encima de ≈900 K. El plomo reacciona muy lentamente con ácidos minerales diluidos, desprende H_2 a partir de HCl concentrado en caliente y reacciona con HNO_3 concentrado para dar $Pb(NO_3)_2$ y óxidos de nitrógeno. Para reacciones del Pb con halógenos, *véase*

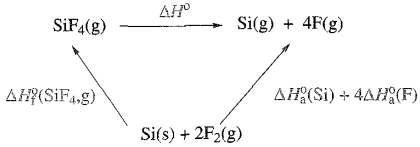
Ejemplo resuelto 13.2 Reactividad de los elementos del grupo 14 con los halógenos

Escribir una ecuación para la reacción que tiene lugar cuando el Si se calienta en F_2. El producto de reacción es un gas para el cual ΔH_f° (298 K) = −1615 kJ mol^{-1}. Utilizar este dato y los datos adecuados de los Apéndices del libro para calcular el valor de la entalpía de enlace Si–F. Comparar el valor obtenido con el de la Tabla 13.2.

El F_2 oxida el Si a Si(IV) y la reacción es:

$$Si(s) + 2F_2(g) \rightarrow SiF_4(g)$$

Para calcular el término de entalpía de enlace, se empieza escribiendo la ecuación para la disociación de SiF_4 gaseoso en átomos gaseosos y después se establece el ciclo termoquímico adecuado que incorpora ΔH_f° (SiF_4,g).



ΔH° corresponde al cambio de entalpía (reacción en fase gas) cuando se rompen los cuatro enlaces Si–F. Por la ley de Hess:

$$\Delta H^\circ + \Delta H_f^\circ (SiF_4,g) = \Delta H_a^\circ (Si,g) + 4\Delta H_a^\circ (F,g)$$

Las entalpías de atomización se dan en el .

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_a^\circ (Si,g) + 4\Delta H_a^\circ (F,g) - \Delta H_f^\circ (SiF_4,g)\\ &= 456 + (4 \times 79) - (-1615)\\ &= 2387 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\text{Entalpía de enlace Si–F} = \frac{2387}{4} = 597 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Esto es comparable al valor de 582 kJ mol^{-1} que se recoge en la Tabla 13.2.

Ejercicios de autoevaluación

1. El germanio reacciona con F_2 para dar GeF_4 gaseoso. Utilizar los datos de la Tabla 13.2 y del Apéndice 10 para estimar el valor de ΔH_f° (GeF_4,g). [*Respuesta* -1169 kJ mol^{-1}]
2. Sugerir las razones por las se forma $PbCl_2$ y no $PbCl_4$ cuando el Pb reacciona con Cl_2. [*Respuesta véase* Cuadro 12.3]

13.6 Hidruros

Aunque la extensa química de los hidrocarburos (es decir, hidruros de carbono) queda fuera de este libro, hay que observar varios puntos para comparar con los hidruros de los últimos elementos del grupo 14:

- la Tabla 13.2 ilustra la fuerza relativa de un enlace C–H en relación con los enlaces C–Cl y C–O y esta tendencia *no* se refleja en los últimos elementos;
- el CH_4 se clora con alguna dificultad mientras que el SiH_4 reacciona violentamente con Cl_2;
- el CH_4 es estable con respecto a la hidrólisis pero el SiH_4 es atacado rápidamente por el agua;
- el SiH_4 se inflama espontáneamente en el aire y, aunque es la estabilidad *cinética* del CH_4 con respecto a la reacción con O_2 a 298 K lo que resulta crucial, los valores de ΔH_c° muestran que la combustión de SiH_4 es más exotérmica que la de CH_4;
- la catenación es más común para el C que para los últimos elementos del grupo 14 y las familias de hidrocarburos son mucho más diversas que sus análogas de Si, Ge, Sn y Pb.

Ejemplo resuelto 13.3 Entalpías de enlace e hidruros del grupo 14

Sugerir por qué la catenación es más común para el C que para Si, Ge y Sn. ¿Por qué es esto relevante para la formación de familias de moléculas de hidrocarburos saturados?

Las entalpías de enlace C–C mucho más elevadas (*véase*) que las de enlaces Si–Si, Ge–Ge y Sn–Sn significa que la formación de compuestos que contienen enlaces entre átomos de carbono es termodinámicamente más favorable que la de compuestos análogos con enlaces Si–Si, Ge–Ge y Sn–Sn. Al bajar en el grupo 14, el solapamiento de orbitales se hace menos efectivo conforme los orbitales de valencia se hacen más difusos, es decir, conforme el número cuántico principal aumenta.

El esqueleto de los hidrocarburos saturados se compone de enlaces C–C, es decir, su formación depende de que la catenación sea favorable. Un factor adicional que favorece la formación de hidrocarburos es la fuerza de los enlaces C–H mayor que la de Si–H, Ge–H o Sn–H (*véase*). Al bajar en el grupo 14, los hidruros se vuelven termodinámicamente menos estables y la barrera cinética a reacciones tales como la hidrólisis de enlaces E–H se hace menor.

Ejercicios de autoevaluación

1. Utilizando entalpías de enlace de la Tabla 13.2, calcular los valores de ΔH° para las reacciones:

$$SiH_4(g) + 4Cl_2(g) \rightarrow SiCl_4(g) + 4HCl(g)$$

$$CH_4(g) + 4Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(g) + 4HCl(g)$$

Datos adicionales: *véase* Apéndice 10; la entalpía de disociación de enlace de HCl es 432 kJ mol^{-1}. Comentar estos resultados. [*Respuesta* -1020; -404 kJ mol^{-1}]

2. Utilizar el hecho de que el CH_4 es cinéticamente estable, pero termodinámicamente inestable con respecto a la oxidación por O_2 a 298 K para dibujar un perfil aproximado de energía para la reacción:

$$CH_4(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

Comentar los cambios de energía relativos mostrados en el diagrama.
[*Respuesta* Dibujar *E frente* a la coordenada de reacción, mostrando los niveles de energía relativos de reactantes y productos; ΔH_r es negativa; E_a es relativamente grande]

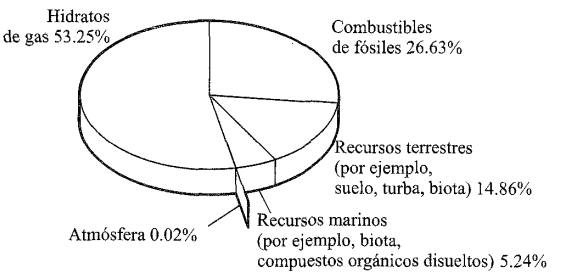
Hidruros binarios

El silano, SiH_4, se forma cuando $SiCl_4$ o SiF_4 reaccionan con $Li[AlH_4]$ y es una fuente de Si puro (Ecuación 13.20) para semiconductores (*véanse* , y).

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 13.6 Hidratos de metano

Un hidrato de gas es un ejemplo de *clatrato*, un sólido cristalino que comprende un *hospedador* (una agrupación tridimensional de moléculas de H_2O que forman disposiciones semejantes a jaulas) y moléculas de *huésped* (moléculas pequeñas como CH_4 que ocupan las cavidades de la red hospedadora). Los hidratos de gas se encuentran en estado natural en el Ártico y en los márgenes continentales de océanos profundos y su importancia reside en su capacidad para atrapar gases dentro de masas cristalinas, actuando por tanto de alguna manera como «depósitos de almacenamiento» de gas natural. Es posible que esos depósitos se pudieran aprovechar como fuente de combustible pero, por otra parte, cualquier liberación incontrolada de las enormes cantidades de CH_4 que están atrapadas actualmente en el interior de estos clatratos podría añadirse al efecto «invernadero» (*véase* **Cuadro 13.8**). La cantidad total de compuestos orgánicos naturales basados en el carbono que hay en la Tierra se estima en alrededor de $19\,000 \times 10^{15}$ t. Además de esto el carbono se encuentra ampliamente en minerales inorgánicos como los carbonatos. El gráfico siguiente muestra la importancia relativa de los hidratos de metano como fuente potencial de carbono a partir de materiales orgánicos de carbono.



[Datos: US Geological Survey]

Bibliografía adicional

S.-Y. Lee and G. D. Holder (2001) *Fuel Processing Technology*, vol. 71, p. 181 – «Potencial de los hidratos de metano como fuente futura de energía».

M. Max and W. Dillon (2000) *Chemistry & Industry*, p. 16 – «Hidrato de gas natural: ¿Un activo congelado?»

Los silanos Si_nH_{2n+2} de cadena lineal o ramificada se conocen para $1 \leqslant n \leqslant 10$ y la Figura 13.10 compara los puntos de ebullición de los cinco primeros silanos de cadena lineal con sus hidrocarburos análogos. Los silanos se inflaman con explosión en el aire (Ecuación 13.21).

$$SiH_4 \xrightarrow{\Delta} Si + 2H_2 \qquad (13.20)$$

$$SiH_4 + 2O_2 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O \qquad (13.21)$$

Una mezcla de SiH_4, Si_2H_6, Si_3H_8 y Si_4H_{10} junto con trazas de silanos superiores se obtiene cuando Mg_2Si reacciona con ácido acuoso, pero la falta de especificidad de esta síntesis hace que sea de poco valor práctico. Irradiando SiH_4 con un láser de CO_2, el SiH_4 puede convertirse selectivamente en Si_2H_6. El silano es un gas incoloro insoluble en agua, reacciona rápidamente con álcalis (Ecuación 13.22) y forma compuestos del tipo $M[SiH_3]$ con

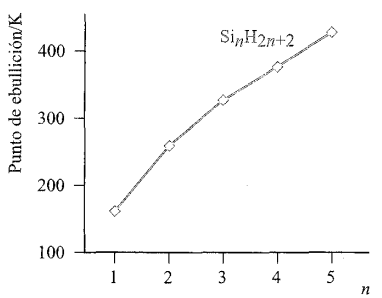


Fig. 13.10 Puntos de ebullición de silanos de cadena lineal, Si_nH_{2n+2} e hidrocarburos C_nH_{2n+2}.

Na, K (Ecuación 13.23), Rb y Cs. La sal cristalina $K[SiH_3]$ posee una estructura de NaCl y es un valioso reactivo de síntesis, por ejemplo Ecuación 13.24.

$$SiH_4 + 2KOH + H_2O \rightarrow K_2SiO_3 + 4H_2 \qquad (13.22)$$

$$2SiH_4 + 2K \xrightarrow{\text{en } MeOCH_2CH_2OMe} 2K[SiH_3] + H_2 \qquad (13.23)$$

$$Me_3ESiH_3 + KCl \xleftarrow[E = Si,\ Ge,\ Sn]{Me_3ECl} K[SiH_3] \xrightarrow{MeI} MeSiH_3 + KI \qquad (13.24)$$

Los germanos Ge_nH_{2n+2} (isómeros de cadena lineal y ramificada) se conocen para $1 \leqslant n \leqslant 9$. El GeH_4 es menos reactivo que el SiH_4; es un gas incoloro (pe 184 K, descompone a 488 K), insoluble en agua y se prepara tratando GeO_2 con $Na[BH_4]$ aunque se forman también germanos superiores. Se están utilizando cada vez más las descargas de diferentes frecuencias para este tipo de síntesis y se han utilizado para convertir GeH_4 en germanos superiores o mezclas de SiH_4 y GeH_4 en Ge_2H_6, $GeSiH_6$ y Si_2H_6. Hidruros mixtos de Si y Ge, por ejemplo $GeSiH_6$ y $GeSi_2H_8$, se forman también cuando una mezcla íntima de Mg_2Ge y Mg_2Si se trata con ácido. La reacción entre GeH_4 y metales alcalinos, M, en NH_3 líquido produce $M[GeH_3]$ y, como $[SiH_3]^-$, el ion $[GeH_3]^-$ es útil en síntesis. La reacción de $SnCl_4$ con $Li[AlH_4]$ da SnH_4 (pe 221 K) pero descompone a 298 K en Sn y H_2; obsérvese la variación de reactividad: $SiH_4 > GeH_4$. El plumbano, PbH_4, está mal caracterizado y puede que realmente no se haya aislado. Sin embargo, lo cual es significativo, la sustitución de átomos de H por grupos alquilo o arilo está acompañada por un aumento en la estabilidad (*véase*).

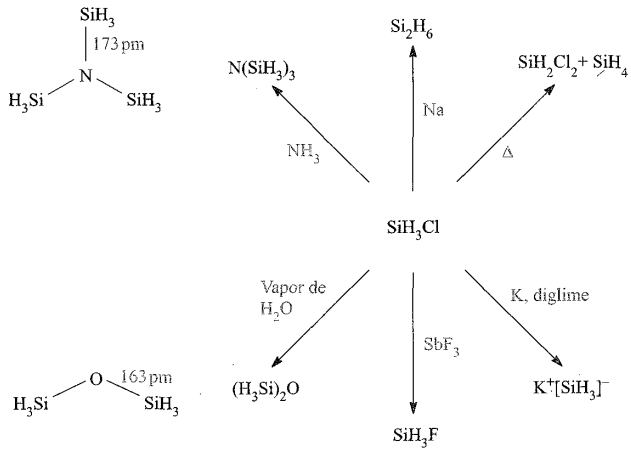


Fig. 13.11 Reacciones representativas del SiH_3Cl. Estructura de $N(SiH_3)_3$ (determinada por difracción de rayos X a 115 K) y de $(H_3Si)_2O$ (determinada por difracción de electrones).

Halohidruros de silicio y germanio

Entre los compuestos del tipo SiH_nX_{4-n} (X = halógeno, $n = 1-3$), el $SiHCl_3$ es de especial importancia en la purificación del Si en la industria de los semiconductores (Ecuación 13.25). El éxito de la segunda etapa en el Esquema 13.25 depende de que el precursor sea volátil. El $SiHCl_3$ (pf 145 K, pe 306 K) es ideal para el proceso, como también en SiH_4 (pf 88K, pe 161 K).

$$\mathrm{Si(impuro)} + 3\mathrm{HCl} \xrightarrow[-\mathrm{H_2}]{670\ \mathrm{K}} \mathrm{SiHCl_3}$$

$$\xrightarrow[\text{2. CVD (deposición química de vapor)}]{\text{1. Purificación por destilación}} \mathrm{Si(puro,\ policristalino)} \qquad (13.25)$$

Otra aplicación de $SiHCl_3$ es la *hidrosilación* (Ecuación 13.26), un método para introducir un grupo $SiCl_3$ y un acceso a la química de los compuestos organosilícicos.

$$\mathrm{RCH{=}CH_2} + \mathrm{SiHCl_3} \rightarrow \mathrm{RCH_2CH_2SiCl_3} \qquad (13.26)$$

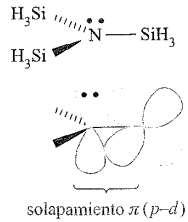
$$\mathrm{SiH_4} + n\mathrm{HX} \xrightarrow{\Delta,\ \mathrm{AlCl_3}} \mathrm{SiH_{4-n}X_n} + n\mathrm{X_2}$$

$$n = 1 \text{ o } 2 \qquad (13.27)$$

Los haloderivados SiH_2X_2 y SiH_3X (X = Cl, Br, I) pueden prepararse a partir de SiH_4 (Ecuación 13.27) y se muestran algunas reacciones del SiH_3Cl (pe 243 K) en la Figura 13.11. La facilidad con la que se hidrolizan los compuestos SiH_nX_{4-n} liberando HX significa que deben manejarse en condiciones de ausencia de humedad. La preparación y reactividad de GeH_3Cl se parecen a las de SiH_3Cl.

La estructura de la trisililamina, $N(SiH_3)_3$ y disilil éter, $(H_3Si)_2O$, se muestra en la Figura 13.11. El esqueleto NSi_3 en $N(SiH_3)_3$ es plano y la distancia del enlace N–Si de 173 pm es más corta que la suma de los radios covalentes, Σr_{cov} (*véase*); de manera análoga, en $(H_3Si)_2O$, el ángulo de enlace Si–O–Si de 144° es grande (comparado con 111° en Me_2O) y los enlaces Si–O de 163 pm son más cortos que Σr_{cov}. La trigermilamina es isoestructural de $N(SiH_3)_3$, pero $P(SiH_3)_3$ es piramidal con enlaces P–Si de longitud 225 pm. En $(H_3Si)_2S$, el ángulo de enlace Si–S–Si es 97° y las distancias de enlace Si–S (214 pm) están de acuerdo con un orden de enlace de 1. Durante muchos años estos datos se han tomado como una indicación de que N y O intervienen en enlaces π (*p-d*) con el Si (Diagrama **13.5**), sin que haya interacciones correspondientes en enlaces Si–P o Si–S. Sin embargo, argumentos recientes se centran en la planaridad de $N(SiH_3)_3$ (y el fortalecimiento relacionado de los enlaces Si–N y Si–O) debida a la donación de electrones $n(N) \rightarrow \sigma^*(Si-H)$, donde $n(N)$ representa los electrones no enlazantes (par solitario) del átomo de N. Esto se denomina *hiperconjugación negativa*,[†] y es análoga a la donación de electrones de un centro metálico del bloque *d* a un orbital σ^* de un ligando PR_3 que se describió en la Sección 20.4. El efecto estereoelectrónico también contribuye a que $N(SiH_3)_3$ sea plano. La polaridad de los enlaces N–Si ($\chi^P(Si) = 1.9$, $\chi^P(N) = 3.0$) es tal que hay repulsiones apreciables de largo alcance entre los grupos SiH_3. Éstas se encuentran minimizadas si el esqueleto NSi_3 en $N(SiH_3)_3$ adopta una geometría trigonal plana en lugar de una piramidal. La posibilidad de enlace π (*p-d*) en $N(SiH_3)_3$ no debe confundirse con el enlace π (*p-p*) que tiene lugar, por ejemplo, en enlaces Si=N (con un orden de enlace formal de 2) en compuestos tales como $^tBu_2Si{=}NSi^tBu_3$, **13.6**. Obsérvese que en **13.6** el átomo de nitrógeno está en un ambiente *lineal* y puede considerarse que tiene un par solitario estereoquímicamente inactivo, involucrado posiblemente en interacciones π.

[†] Hiperconjugación negativa: *véase* Y. Mo, Y. Zhang and J. Gao (1999) *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, p. 5737 y referencias citadas en ese artículo.



Cada Si contribuye con un orbital 3*d* vacío; solo se muestra uno para mayor claridad

(13.5)

157 pm

$^tBu_2Si = N - Si^tBu_3$

169 pm

(13.6)

13.7 Carburos, siliciuros, aniones de germanio, estaño y plomo

Carburos

Clasificar los carburos no es sencillo, pero algunas categorías útiles son:

- carburos salinos (semejantes a sales) que producen principalmente CH_4 al hidrolizarse;
- los que contienen el ion $[C{\equiv}C]^{2-}$;
- los que contienen el ion $[C{=}C{=}C]^{4-}$;
- carburos intersticiales;
- carburos en estado sólido con otras estructuras de red;
- sales fulleruro (*véase*);
- metalofullerenos endoédricos (*véase*).

Ejemplos de carburos salinos son Be_2C (*véase* y) y Al_4C_3, ambos preparados calentando los elementos constituyentes a elevadas temperaturas. Aunque las estructuras en estado sólido contienen centros de C aislados que se convierten en CH_4 al reaccionar con H_2O, no es probable que esté presente el ion «C^{4-}» ya que la energía de repulsión interelectrónica sería enorme.

Los carburos que contienen el ion $[C{\equiv}C]^{2-}$ (acetiluro) incluyen Na_2C_2, K_2C_2, MC_2 (M=Mg, Ca, Sr, Ba), Ag_2C_2 y Cu_2C_2; desprenden C_2H_2 al tratarlos con agua (*véase*). El carburo de calcio se fabrica (*véase*) como un sólido gris calentando CaO con coque a $\approx$2300 K y, cuando está puro, es incoloro. Adopta una red de NaCl distorsionada, en la que el eje en el que se encuentra $[C{\equiv}C]^{2-}$ está alargado; la distancia de enlace C–C es 119 pm, comparada con 120 pm en C_2H_2. La reacción entre CaC_2 y N_2 (Ecuación 13.28) se utiliza comercialmente para la producción de cianamida de calcio, un fertilizante nitrogenado (Ecuación 13.29). El ion cianamida, **13.7**, es isoelectrónico de CO_2.

$$^-N{=}C{=}N^-$$

(13.7)

$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{1300\ K} CaNCN + C \qquad (13.28)$$

$$CaNCN + 3H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2NH_3 \qquad (13.29)$$

Las Ecuaciones 13.30 y 13.31 muestran la síntesis de Na_2C_2, Ag_2C_2 y Cu_2C_2; los carburos del grupo 11 son sensibles al calor y al choque y explosivos en seco.

$$2NaNH_2 + C_2H_2 \xrightarrow{\text{en } NH_3 \text{ líquido}} Na_2C_2 + 2NH_3 \qquad (13.30)$$

$$2[M(NH_3)_2]^+ + C_2H_2 \rightarrow M_2C_2 + 2[NH_4]^+ + 2NH_3$$

$$M = Ag, Cu \qquad (13.31)$$

Los carburos de fórmula MC_2 no necesariamente contienen el ion acetiluro. La forma a temperatura ambiente de ThC_2 (el Th es un metal actínido, *véase*) adopta una red de NaCl pero no es isoestructural de CaC_2. En ThC_2, las unidades C_2 (d_{CC} = 133 pm) en capas alternas están en diferente orientación. La estructura en estado sólido de LaC_2 contiene unidades C_2 con d_{CC} = 129 pm. A diferencia de CaC_2, que es aislante, ThC_2 y LaC_2 tienen aspecto metálico y son conductores eléctricos. Las longitudes de enlace C–C pueden razonarse en términos de estructuras que se aproximan a $Th^{4+}[C_2]^{4-}$ y $La^{3+}[C_2]^{3-}$; comparado con $[C_2]^{2-}$, los electrones extra en $[C_2]^{4-}$ y $[C_2]^{3-}$ residen en OM antienlazantes, debilitando de esta forma la interacción C–C. Sin embargo, las propiedades conductoras y el diamagnetismo de ThC_2 y LaC_2 muestran que ésta es una descripción muy simplificada ya que la deslocalización de electrones en una banda de conducción (*véase*), debe tener lugar. La hidrólisis de estos carburos también es atípica de una especie que contiene $[C_2]^{2-}$, por ejemplo la reacción de ThC_2 y H_2O da principalmente C_2H_2, C_2H_6 y H_2.

Los carburos que contienen $[C{=}C{=}C]^{4-}$ son raros; entre ellos se encuentra Mg_2C_3 (*véase* final de la) que libera propino al hidrolizarse.

La estructura de los denominados *carburos intersticiales* (formados al calentar C con metales del bloque *d* que tienen $r_{metal} > 130$ pm, por ejemplo Ti, Zr, V, Mo, W) pueden describirse en términos de una red metálica de empaquetamiento compacto con los átomos de C ocupando huecos octaédricos (*véase*). En carburos de tipo M_2C (por ejemplo, V_2C, Nb_2C) los átomos metálicos están en una red hcp y la mitad de las posiciones octaédricas están ocupadas; en los de tipo MC (por ejemplo, TiC y WC), los átomos metálicos adoptan una estructura ccp y todos los huecos octaédricos están ocupados. Estos carburos intersticiales son importantes materiales refractarios; es característico de ellos su gran dureza y elevado punto de fusión, >2800 K y, a diferencia de los derivados acetiluro, no reaccionan con agua. El carburo de wolframio, WC, es una de las sustancias más duras que se conocen y se utiliza ampliamente en herramientas para cortar y moldes. Aunque TiC, WC, V_2C, Nb_2C y compuestos relacionados se describen normalmente como compuestos *intersticiales*, esto no implica enlace débil. Convertir carbono sólido en átomos de carbono aislados es un proceso muy endotérmico y debe ser compensado con la formación de enlaces fuertes W–C. Consideraciones análogas se aplican a los nitruros intersticiales (*véase*).

Los metales de transición con $r_{metal} < 130$ pm (por ejemplo, Cr, Fe, Co, Ni) forman carburos con un intervalo de estequiometrías (por ejemplo Cr_3C_2, Fe_3C) que posee estructuras complicadas con enlaces C–C. En Cr_3C_2 (formado por la Reacción 13.32), los átomos de Cr forman una red de prismas trigonales que compar-

ten extremos; cada uno de los prismas está ocupado por un átomo de C de tal manera que recorren la estructura cadenas de carbono con distancias C–C comparables a las de enlaces sencillos.

$$3Cr_2O_3 + 13C \xrightarrow[\text{presencia de } H_2]{1870\ K,\ en} 2Cr_3C_2 + 9CO \qquad (13.32)$$

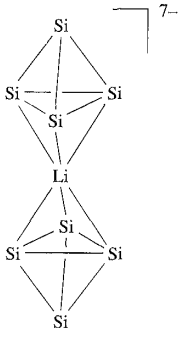
Los carburos de este tipo se hidrolizan en agua o ácido diluido para dar mezclas de hidrocarburos y H_2.

Siliciuros

Las estructuras de los siliciuros metálicos (preparados por combinación directa de los elementos a temperatura elevada) son variadas y su discusión detallada está fuera del alcance de este libro.† Algunos ejemplos de los tipos estructurales en estado sólido son:

- átomos de Si aislados (por ejemplo, Mg_2Si, Ca_2Si);
- unidades Si_2 (por ejemplo, U_3Si_2);
- unidades Si_4 (por ejemplo, NaSi, KSi, CsSi);
- cadenas Si_n (por ejemplo, CaSi);
- redes hexagonales planas o arrugadas de átomos de Si (por ejemplo, β-USi_2, $CaSi_2$);
- redes tridimensionales de átomos de Si (por ejemplo, $SrSi_2$, α-USi_2).

Las unidades Si_4 presentes en los siliciuros de metales alcalinos son de interés. El anión $[Si_4]^{4-}$ es isoelectrónico de P_4 y las estructuras en estado sólido de varios siliciuros de metales del grupo 1 contienen unidades Si_4 tetraédricas, pero no son aniones aislados. La estructura de Cs_4Si_4 se acerca a mostrar iones $[Si_4]^{4-}$ discretos, tetraédricos, pero existe una apreciable interacción catión-anión. El siliciuro K_3LiSi_4 posee unidades Si_4 tetraédricas enlazadas por iones Li^+ para dar cadenas infinitas y en K_7LiSi_8 pares de unidades Si_4 están conectadas como se muestra en la estructura **13.8** con interacciones adicionales que implican iones K^+.



(13.8)

Los siliciuros son materiales duros, pero sus puntos de fusión son por lo general más bajos que los de los carburos metálicos. El tratamiento de Mg_2Si con ácidos diluidos da mezclas de silanos (*véase*). Las propiedades de algunos siliciuros los hace útiles como materiales refractarios (por ejemplo, Fe_3Si y $CrSi_2$); el Fe_3Si se utiliza en cintas y discos magnéticos para aumentar su estabilidad térmica.

Aniones de germanio, estaño y plomo

Germanio, estaño y plomo no forman compuestos binarios en estado sólido con metales. Por el contrario, la formación de *fases de Zintl* e *iones de Zintl* (*véase*), que contienen clústers de átomos metálicos del grupo 14, es característica de estos elementos. Como ya hemos visto, se conocen unidades aniónicas que contienen silicio además de la formación de siliciuros metálicos con estructuras en estado sólido. La síntesis de $[Sn_5]^{2-}$ (Ecuación 8.35) es representativa de la preparación de otros iones de Zintl; el uso de del ligando de encapsulación crypt-222 para unir un contraión metálico alcalino (*véase*) ha desempeñado un papel crucial en el desarrollo de la química de los iones de Zintl. Así, pueden aislarse sales como $[K(crypt\text{-}222)]_2[Sn_5]$ y $[Na(crypt\text{-}222)]_4[Sn_9]$. La tecnología moderna permite estudios de difracción de rayos X a baja temperatura de compuestos sensibles (por ejemplo, inestables térmicamente). Ahora‡ es posible por tanto investigar sales como $[Li(NH_3)_4]_4[Pb_9]\cdot NH_3$ y $[Li(NH_3)_4]_4[Sn_9]\cdot NH_3$ que se forman por reacción directa de un exceso de Pb o Sn en disoluciones de litio en NH_3 líquido.

Los iones de Zintl diamagnéticos incluyen $[M_4]^{4-}$ (M=Ge, Sn, Pb), $[M_5]^{2-}$ (M=Sn, Pb), $[M_9]^{4-}$ (M=Ge, Sn, Pb), $[Ge_9]^{2-}$, $[Ge_{10}]^{2-}$, $[Sn_8Tl]^{3-}$, $[Sn_9Tl]^{3-}$ y $[Pb_2Sb_2]^{2-}$. Son ejemplos de iones paramagnéticos $[Sn_9]^{3-}$ y $[Ge_9]^{3-}$. La estructura de $[Sn_5]^{2-}$ se mostró en la Figura 8.3. La Figura 13.12 muestra la estructura de $[Sn_9]^{4-}$ y $[Ge_9]^{3-}$ e ilustra algunas de las principales familias deltaédricas de los iones de Zintl del grupo 14. El enlace en estos iones está deslocalizado y, para los clústers diamagnéticos, se pueden utilizar las reglas de Wade (*véase*) para razonar las estructuras observadas. Las reglas de Wade se desarrollaron para clústers de borano. Una unidad {BH} contribuye con dos electrones al enlace del clúster y, de manera análoga, un átomo del grupo 14 contribuye con dos electrones al enlace del clúster si un par de electrones solitario está localizado fuera de la jaula. Así, en términos de enlace, un átomo de Si, Ge, Sn o Pb puede imitar a una unidad {BH}. De manera más estricta, un átomo de cada elemento del grupo 14 es *isolobal* (en inglés) de una unidad {BH} (*véase*).

Ejemplo resuelto 13.4 Estructura de los iones de Zintl

Razonar la estructura de $[Sn_9]^{4-}$ mostrada en la Figura 13.12a.

Hay nueve átomos de Sn y cada uno proporciona dos electrones de valencia, suponiendo que cada átomo lleve un par de electrones solitario.

Hay cuatro electrones por la carga 4 –.

Número total de electrones disponibles para el enlace en la jaula = (9 × 2) + 4 = 22 electrones
= 11 pares

† Para más detalles, *véase*: A. F. Wells (1984) *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn, Clarendon Press, Oxford, p. 987.

‡ N. Korber and A. Fleischmann (2001) *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, p. 383.

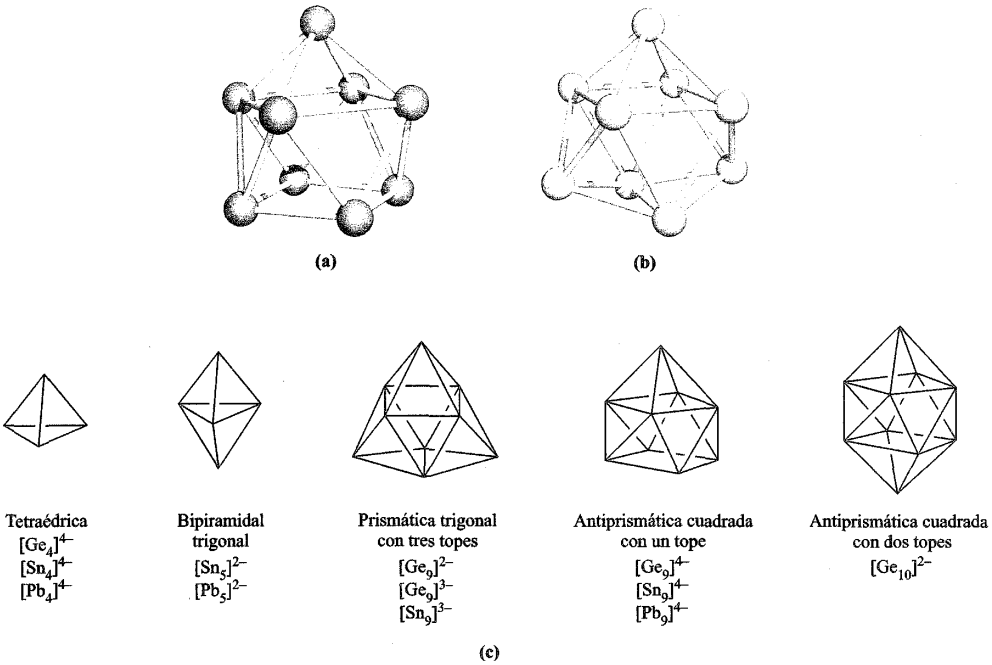


Fig. 13.12 Estructuras, establecidas por difracción de rayos X, de (a) $[Sn_9]^{4-}$, determinada para la sal $[Na(crypt\text{-}222)]_4[Sn_9]$ [J. D. Corbett *et al.* (1977) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, p. 3313] y (b) $[Ge_9]^{3-}$, determinada para el compuesto $[K(crypt\text{-}222)]_3[Ge_9] \cdot PPh_3$ [C. Belin *et al.* (1991) *New J. Chem.*, vol. 15, p. 931]; para una discusión de los ligandos criptando incluyendo el crypt-222, *véase* . (c) Representación esquemática de los tipos de estructuras para iones de Zintl seleccionados. *Véase también* .

Así, $[Sn_9]^{4-}$ tiene 11 pares de electrones con los cuales enlazar nueve átomos de Sn.

Esto significa que hay $(n + 2)$ pares de electrones para n vértices y por tanto $[Sn_9]^{4-}$ es una jaula *nido*, basada en un deltaedro de 10 vértices (*véase*) con un vértice vacante. Esto corresponde a la estructura observada de antiprisma cuadrado con un tope.

Ejercicios de autoevaluación

1. En relación con las Figuras 13.12 y 13.13a, razonar las estructuras de:
(a) $[Ge_4]^{4-}$; (b) $[Sn_5]^{2-}$; (c) $[Ge_9]^{4-}$; (d) $[Ge_{10}]^{2-}$.
2. Razonar por qué $[Sn_5]^{2-}$ y $[Pb_5]^{2-}$ son isoestructurales.
3. Razonar por qué $[Pb_5]^{2-}$ adopta la misma estructura clúster que $C_5F_5H_5$. [Pista: Volver al Ejemplo resuelto 12.10]

Las condiciones de reacción son críticas para la formación selectiva de un ion de Zintl. La aleación KSn_2 reacciona con crypt-222 (*véase*) en 1,2-diaminoetano para dar $[K(crypt\text{-}222)]_3[Sn_9]$ que contiene el ion paramagnético $[Sn_9]^{3-}$. Sin embargo, el tiempo de reacción debe ser menor de dos días ya que periodos de tiempo más largos favorecen la formación de $[K(crypt\text{-}222)]_4[Sn_9]$ que contiene el ion diamagnético $[Sn_9]^{4-}$. Los clústers paramagnéticos $[Sn_9]^{3-}$ y $[Ge_9]^{3-}$ adoptan estructuras de prisma trigonal con tres topes, *distorsionado* (Figura 13.12b). Cuando se añade $Cs_2K[Ge_9]$ a una mezcla de 1,2-etanodiamina y crypt-222, tiene lugar el acoplamiento de radicales $[Ge_9]^{3-}$ para dar $Cs_4[K(crypt\text{-}222)]_2[(Ge_9)_2]$; formalmente, el acoplamiento supone la oxidación de un par solitario de cada jaula $[Ge_9]^{3-}$. La estructura del ion $[(Ge_9)_2]^{6-}$ (Figura 13.13a) consiste en dos clústers de antiprisma cuadrado con un tope (cada uno con enlace deslocalizado) conectados por un enlace Ge–Ge localizado de dos centros dos electrones. Las reglas de Wade pueden aplicarse a cada jaula en $[(Ge_9)_2]^{6-}$ de la manera siguiente:

- ocho de los átomos de Ge llevan un par de electrones solitario y proporcionan dos electrones para el enlace del clúster;
- el átomo de Ge involucrado en el enlace Ge–Ge interjaula contribuye con tres electrones al enlace del clúster (un electrón se utiliza en el enlace Ge–Ge externo);
- la carga 6− proporciona tres electrones a cada jaula;
- recuento total de electrones *por jaula* = 16 + 3 + 3 = 22 electrones;
- se dispone de 11 pares de electrones para enlazar nueve átomos de Ge y así cada jaula se clasifica como un *nido*-clúster, de acuerdo con el antiprisma cuadrado con un tope observado (Figura 13.13a).

Los iones de Zintl mostrados en la Figura 13.12 son *closo*- y *nido*- clústers. Los compuestos $Rb_4Li_2Sn_8$ y $K_4Li_2Sn_8$, que contienen *aracno*-$[Sn_8]^{6-}$ (Figura 13.13b), han sido preparados por fusión directa de estaño metal con los respectivos metales alcali-

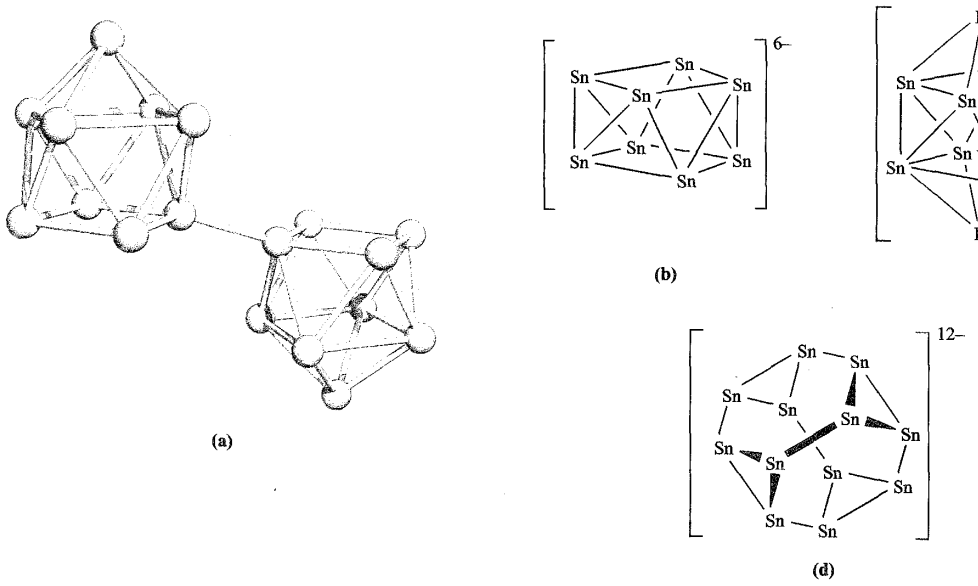


Fig. 13.13 (a) Estructura (difracción de rayos X) del ion $[(Ge_9)_2]^{6-}$ en $Cs_4[K(crypt\text{-}222)]_2[(Ge_9)_2]\cdot 6en$ (en = 1,2-etanodiamina) [L. Xu *et al.* (1999) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, p. 9245]. (b) El clúster *aracno*-$[Sn_8]^{6-}$ de $Rb_4Li_2Sn_8$. (c) La estructura en estado sólido de $Rb_4Li_2Sn_8$ muestra que los iones Li^+ tapan la jaula abierta para dar $[Li_2Sn_8]^{4-}$ (*véase* texto). (d) El clúster abierto $[Sn_{12}]^{12-}$ en el compuesto $CaNa_{10}Sn_{12}$; la jaula encierra a un ion Ca^{2+}.

nos. Los estudios de difracción de rayos X de $Rb_4Li_2Sn_8$ muestran que el clúster *aracno*-$[Sn_8]^{6-}$ está estabilizado por interacciones con iones Li^+ que, de hecho, cierran la jaula abierta como se muestra en la Figura 13.13c. Además, el ion Li^+ interacciona con un extremo Sn–Sn de un clúster adyacente y como resultado se forma un entramado de jaulas interconectadas con iones Rb^+ en las cavidades entre los iones de Zintl. La combinación de cationes pequeños y grandes es un factor importante en la estabilización de este sistema. La misma estrategia se ha utilizado para estabilizar otro ion de Zintl de jaula abierta, $[Sn_{12}]^{12-}$ (Figura 13.13d), que se forma al fundir juntos cantidades estequiométricas de Na, Ca y Sn. El producto es $CaNa_{10}Sn_{12}$ y, en estado sólido, el ion Ca^{2+} proporciona un efecto de estabilización al estar situado en el centro del clúster $[Sn_{12}]^{12-}$. También se ha preparado un sistema relacionado en el cual Sr^{2+} sustituye a Ca^{2+}.

Al ir aislándose más iones de Zintl, se van encontrando más retos a la racionalización del enlace según las reglas de Wade. Por ejemplo, la oxidación de $[Ge_9]^{4-}$ utilizando PPh_3, $AsPh_3$, As o Sb da $[(Ge_9)_3]^{6-}$ (Ecuaciones 13.33 y 13.34). El anión $[(Ge_9)_3]^{6-}$ (Figura 13.14) consiste en tres jaulas de prisma trigonal con tres topes, cada uno de ellos con dos extremos del prisma alargados.

$$3Rb_4[Ge_9] + 3EPh_3 \rightarrow Rb_6[(Ge_9)_3] + 3Rb[EPh_2] + 3RbPh \quad (E = P, As) \qquad (13.33)$$

$$3[Ge_9]^{4-} + 14E \rightarrow [(Ge_9)_3]^{6-} + 2[E_7]^{3-} \quad (E = As, Sb) \qquad (13.34)$$

En la discusión de las reglas de Wade en la Sección 12.11 y, en particular, en el Cuadro 12.9, se describió la participación de orbitales *radiales* y *tangenciales* en el enlace del clúster en boranos. Los orbitales radiales de cada átomo de B orientados hacia fuera están implicados en la formación de los enlaces externos (*exo*) B–H σ. De manera similar, en la mayor parte de los iones de Zintl, el par solitario de electrones que está localizado en cada átomo se aloja en un orbital orientado hacia fuera. En el acoplamiento oxidativo de dos jaulas de dos jaulas $[Ge_9]^{3-}$ para dar $[(Ge_9)_2]^{6-}$ (Figura 13.13a), el enlace sencillo localizado que une las jaulas y que formalmente se origina de la oxidación de un par solitario por clúster, está orientado radialmente con respecto a cada clúster. Sin embargo, en $[(Ge_9)_3]^{6-}$ (Figura 13.14), los enlaces interclúster *no* están relacionados de forma radial con cada clúster, sino que son paralelos a los extremos del prisma. Además, las longitudes de enlace Ge–Ge para los enlaces inter-

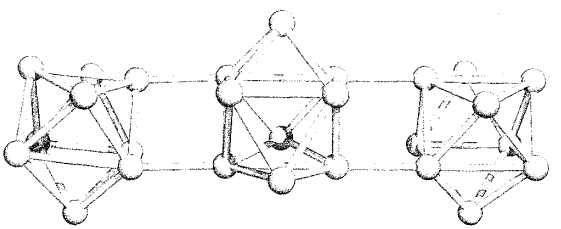


Fig. 13.14 Estructura (difracción de rayos X) del ion $[(Ge_9)_3]^{6-}$ en $[Rb(crypt\text{-}222)]_6[(Ge_9)_3]\cdot 3en$ (en = 1,2-etanodiamina) [A. Ugrinov *et al.* (2002), *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, p. 10990].

clúster son apreciablemente mayores en $[(Ge_9)_3]^{6-}$ que en $[(Ge_9)_2]^{6-}$. Esto sugiere que los enlaces que conectan las jaulas en $[(Ge_9)_3]^{6-}$ son de orden de enlace menor de 1 y que el enlace no es localizado. No es, por tanto, posible aplicar las reglas de Wade a cada jaula en este sistema de tres clústers.

13.8 Haluros y haluros complejos

Haluros de carbono

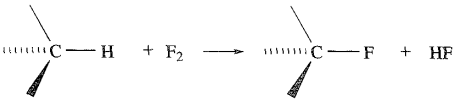
En la Tabla 13.3 se recogen propiedades físicas seleccionadas de los tetrahaluros de C y de Si. Los tetrahaluros de carbono difieren notablemente de los de los últimos elementos del grupo 14: son inertes frente al agua y álcali diluido y no forman complejos con haluros metálicos. Esta distinción se ha atribuido a la ausencia de orbitales *d* en la capa de valencia del átomo de C; conviene volver al debate electrónico frente a estérico, esbozado en la Sección 13.3. Sin embargo, hay que tener precaución. En el caso de la falta de reactividad de CX_4 frente al ataque por el agua, la «falta de orbitales *d* en el C» presupone que la reacción tendría lugar a través de un intermedio de coordinación 5 (es decir, como se propone para la hidrólisis de los haluros de silicio). Por supuesto, ¡es imposible establecer el mecanismo de una reacción que no ocurre! desde luego, CF_4 y CCl_4 son *termodinámicamente* inestables con respecto a la hidrólisis; compárese el valor de ΔG_r° para la Ecuación 13.35 con el de -290 kJ mol^{-1} para la hidrólisis de $SiCl_4$.

$$CCl_4(l) + 2H_2O(l) \rightarrow CO_2(g) + 4HCl(aq)$$
$$\Delta G_r^\circ = -380 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad (13.35)$$

El tetrafluoruro de carbono es extremadamente inerte y puede prepararse por reacción de SiC y F_2, eliminando el segundo producto SiF_4 pasándolo a través de una disolución acuosa de NaOH. La Ecuación 13.36 muestra una síntesis conveniente de CF_4 a escala de laboratorio partiendo de cianamida de calcio libre de grafito (*véase*); se añaden trazas de CsF para impedir la formación de NF_3.

$$CaNCN + 3F_2 \xrightarrow{CsF,\ 298\ K,\ 12\ h} CF_4 + CaF_2 + N_2 \qquad (13.36)$$

La fluoración incontrolada de un compuesto orgánico lleva normalmente a la descomposición porque se desprenden grandes cantidades de calor (Ecuación 13.37).



$$\Delta H_r^\circ = -480 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad (13.37)$$

La preparación de un compuesto orgánico totalmente fluorado suele llevarse a cabo por tanto en un disolvente inerte (cuya vaporización consume el calor liberado) en un reactor con relleno de espirales de cobre recubierto de oro o plata (que absorben de manera análoga el calor pero pueden jugar también un papel catalítico). Otros métodos incluyen el uso de CoF_3 o AgF_2 como agentes de fluoración o la electrólisis en HF líquido (*véase*).

Los fluorocarbonos (*véase también*) tienen puntos de ebullición cercanos a los de los correspondientes hidrocarburos pero tienen mayor viscosidad. Son inertes frente a los álcalis y ácidos concentrados y se disuelven solo en disolventes orgánicos no polares. Su principal aplicación es como lubricantes de alta temperatura. Los *freones* son clorofluorocarbonos (CFCs) o clorofluorohidrocarbonos preparados por sustitución parcial del cloro como, por ejemplo, en la primera etapa del Esquema 13.38. Aunque los CFCs se han utilizado ampliamente en propelentes de aerosoles, aire acondicionado, espumas para mobiliario, refrigerantes y disolventes, la preocupación sobre su papel en la disminución de la capa de ozono ha tenido como resultado la rápida supresión de su uso, como se describe en el Cuadro 13.7.

$$CHCl_3 \xrightarrow[SbCl_5,\ SbF_3]{HF} CHF_2Cl \xrightarrow{970\ K} C_2F_4 + HCl \qquad (13.38)$$

Dos importantes polímeros se fabrican a partir de compuestos clorofluorados. El monómero para el llamado comercialmente *teflón* o PTFE es C_2F_4 (tetrafluoroetileno) que se prepara según la Reacción 13.38; la polimerización tiene lugar en presencia de agua con un peróxido orgánico como catalizador. El teflón es un sólido blanco inerte, estable hasta 570 K; tiene amplias aplicaciones domésticas, por ejemplo en recubrimientos antiadherentes para menaje de cocina. El monómero $CF_2 = CFCl$ se utiliza para fabricar el polímero comercial *Kel-F*. Tanto el teflón como el Kel-F se utilizan en equipamiento de laboratorio tales como cintas para sellado y arandelas, partes de válvulas en balas de gases y reguladores, recubrimientos para imanes de agitación y manguitos para juntas de vidrio que operan a vacío.

El tetracloruro de carbono (Tabla 13.3) se produce por cloración de CH_4 a 520-670 K o por la Secuencia de reacción 13.39, en la cual el CS_2 se recicla.

Tabla 13.3 Propiedades físicas seleccionadas de los tetrahaluros de carbono y de silicio.

Propiedad	CF_4	CCl_4	CBr_4	CI_4	SiF_4	$SiCl_4$	$SiBr_4$	SiI_4
Punto de fusión/K	89	250	363	444 (dec)	183	203	278.5	393.5
Punto de ebullición/K	145	350	462.5	—	187	331	427	560.5
Aspecto a 298 K	Gas incoloro	Líquido incoloro	Sólido incoloro	Sólido rojo oscuro	Gas incoloro, despide gases en al aire	Líquido incoloro que despide gases	Líquido incoloro que despide gases	Sólido incoloro

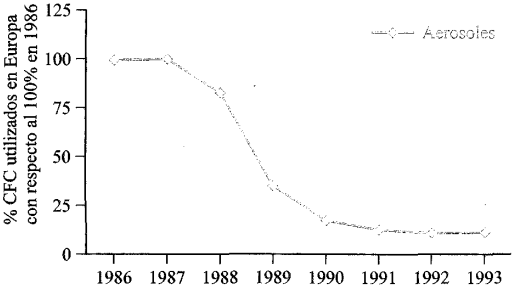
RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 13.7 CFC y el Protocolo de Montreal

La *capa de ozono* es un estrato de la atmósfera 15-30 km por encima de la superficie de la Tierra y protege la vida en la Tierra de la radiación UV que se origina en el Sol porque el O_3 absorbe fuertemente en la región ultravioleta del espectro. Un efecto de la radiación UV en los humanos es el cáncer de piel. Los clorofluorocarbonos (CFCs) son contaminantes atmosféricos que contribuyen a la disminución de la capa de ozono. En 1987 se estableció el «Protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono» y se puso en práctica la legislación para la retirada progresiva de los CFC: se requería la supresión casi total en 1996 por parte de los países industriales, debiendo cumplir los países en vías de desarrollo esta prohibición para 2010. Tomando el consumo europeo de CFC en 1986 como estándar (100%), el gráfico siguiente pone de manifiesto cómo se redujo el uso de estos productos químicos (por ejemplo propelentes de aerosoles, refrigerantes) entre 1986 y 1993. La retirada de los CFCs ha afectado a la fabricación de inhaladores para el asma, gran parte de los cuales utilizaba un propelente basado en CFCs. Estos inhaladores están siendo sustituidos por nuevos modelos con propelentes de hidrofluoroalcano (HFA).

Los CFCs no son los únicos compuestos químicos que reducen la capa de ozono. Otros reductores de ozono de «Clase I» son CH_2ClBr, CBr_2F_2, CF_3Br, CCl_4, $CHCl_3$ y CH_3Br. Hace tiempo, el bromuro de metilo se utilizaba ampliamente en agricultura para el control de plagas (*véase* **Cuadro 16.3**). Continúan desarrollándose pesticidas alternativos, por ejemplo para el tratamiento del suelo, para cumplir el Protocolo de Montreal que prohíbe el CH_3Br para 2005 (2015 en países en vías de desarrollo).

Como medida provisional, se pueden utilizar los hidroclorofluorocarbonos (HCFC) en refrigerantes en lugar de los CFC. Aunque menos dañinos para el ambiente que los CFC, los HCFC todavía disminuyen la capa de ozono (se les clasifica como reductores de ozono de «Clase II») y serán suprimidos en 2020. Los hidrofluorocarbonos parecen no tener, o tener muy poco, efecto de reducir el ozono y pueden utilizarse también en refrigerantes y propelentes de aerosoles.



[Datos de *Chemistry & Industry*, 1994, p. 323.]

Información adicional

Para información actualizada de la Agencia para la Protección del Medio ambiente, *véase*: http://www.epa.gov/ozone/title6/phaseout/mdi/

Para información sobre la Unidad para el Protocolo de Montreal dentro del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo, *véase*: http://www.undp.org/seed/eap/montreal/

Para información importante de la Agencia Europea del Medio ambiente, *véase*: http://themes.eea.eu.int/

$$\left.\begin{aligned} CS_2 + 3Cl_2 &\xrightarrow{\text{catalizador de Fe}} CCl_4 + S_2Cl_2 \\ CS_2 + 2S_2Cl_2 &\rightarrow CCl_4 + 6S \\ 6S + 3C &\rightarrow 3CS_2 \end{aligned}\right\} \quad (13.39)$$

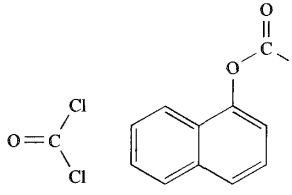
Antes, el CCl_4 se utilizaba mucho como disolvente y para la cloración de compuestos inorgánicos. Sin embargo, su elevada toxicidad y el hecho de que en la descomposición fotoquímica y térmica se forman radicales $CCl_3^{\cdot}$ y $Cl^{\cdot}$ han conducido a que su fabricación y uso estén controlados por la legislación medioambiental. Las Reacciones 13.40 y 13.41 dan la obtención de CBr_4 y CI_4 (Tabla 13.3). Ambos compuestos son tóxicos y descomponen fácilmente en sus elementos; el CI_4 se descompone lentamente en presencia de H_2O dando CHI_3 e I_2.

$$3CCl_4 + 4AlBr_3 \rightarrow 3CBr_4 + 4AlCl_3 \quad (13.40)$$

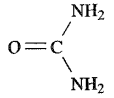
$$CCl_4 + 4C_2H_5I \xrightarrow{AlCl_3} CI_4 + 4C_2H_5Cl \quad (13.41)$$

El cloruro de carbonilo (*fosgeno*), **13.9**, es un gas (pe 281 K) incoloro muy tóxico con un olor asfixiante y se utilizó como arma química en la Primera Guerra Mundial. Se prepara por la Reacción 13.42 y se utiliza industrialmente en la producción de diisocianatos (para polímeros de poliuretano), policarbonatos y 1-naftil-*N*-metilcarbamato, **13.10** (para insecticidas).

$$CO + Cl_2 \xrightarrow{\text{catalizador de carbón activo}} COCl_2 \quad (13.42)$$


(13.9)

(13.10)


(13.11)

La fluoración de $COCl_2$ utilizando SbF_3 da COClF y COF_2 que, como el $COCl_2$, son inestables en agua y reaccionan con NH_3 (para dar urea, **13.11**) y alcoholes (para dar ésteres). La reacción de $COCl_2$ con SbF_5 da el catión lineal $[ClCO]^+$. Su presencia en

fase condensada se ha establecido por estudios de espectroscopía vibracional. La reacción entre COF_2 y SbF_5, sin embargo, da un aducto $F_2CO \cdot SbF_5$ más que $[FCO]^+[SbF_6]^-$.

Haluros de silicio

Se conocen muchos fluoruros y cloruros de Si, pero limitaremos nuestra discusión a SiF_4 y $SiCl_4$ (Tabla 13.3) y algunos de sus derivados. Silicio y Cl_2 reaccionan para dar $SiCl_4$ y el SiF_4 puede obtenerse por fluoración de $SiCl_4$ con SbF_3 o por la Reacción 13.43; compárese con las Ecuaciones 12.28 y 14.78.

$$SiO_2 + 2H_2SO_4 + 2CaF_2 \rightarrow SiF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O \quad (13.43)$$

Ambos, SiF_4 y $SiCl_4$, son moleculares y tienen estructura tetraédrica. Reaccionan con el agua con facilidad, pero el primero se hidroliza solo parcialmente (compárense las Ecuaciones 13.44 y 13.45). La hidrólisis controlada de $SiCl_4$ tiene como resultado la formación de $(Cl_3Si)_2O$, a través del intermedio $SiCl_3OH$.

$$2SiF_4 + 4H_2O \rightarrow SiO_2 + 2[H_3O]^+ + [SiF_6]^{2-} + 2HF \quad (13.44)$$

$$SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HCl \quad (13.45)$$

La reacción entre cantidades equimolares de $SiCl_4$ y $SiBr_4$ puros a 298 K conduce a una mezcla de equilibrio de $SiCl_4$, $SiBrCl_3$, $SiBr_2Cl_2$, $SiBr_3Cl$ y $SiBr_4$ (*véase* de final de capítulo) que puede separarse por destilación fraccionada. La base de Lewis *N*-metilimidazol (MeIm) reacciona con $SiCl_4$ y $SiBr_2Cl_2$ para dar *trans*-$[SiCl_2(MeIm)_4]^{2+}$ (Figura 13.15a) como sales de cloruro y bromuro, respectivamente. Esto proporciona un medio de estabilizar el catión $[SiCl_2]^{2+}$.

La formación de $[SiF_6]^{2-}$, el ion hexafluorosilicato (Figura 13.15b), ilustra la capacidad del Si para actuar como un aceptor

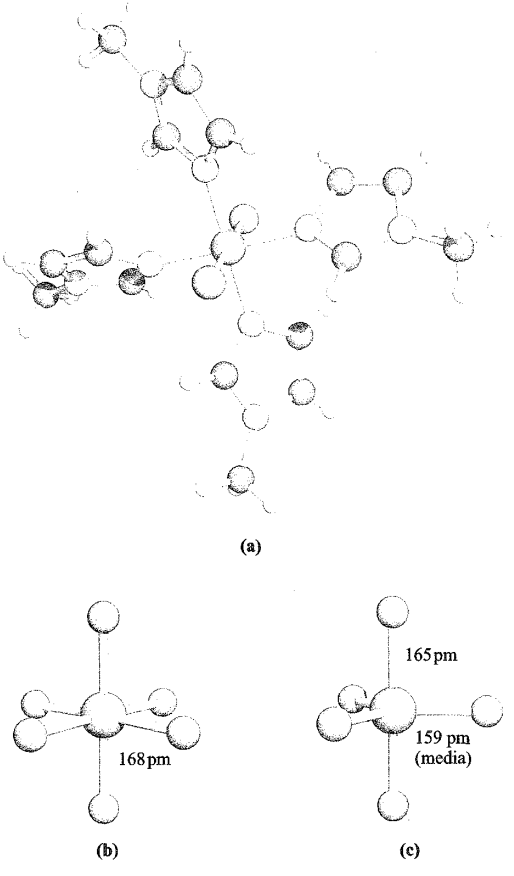


Fig. 13.15 Estructuras en estado sólido (difracción de rayos X) de (a) *trans*-$[SiCl_2(MeIm)_4]^{2+}$ a partir de la sal $[SiCl_2(MeIm)_4Cl_2 \cdot 3CHCl_3$ (MeIm = *N*-metilimidazol) [K. Hensen *et al.* (2000) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 473], (b) $[SiF_6]^{2+}$ octaédrico, determinada para la sal $[C(NH_2)_3]_2[SiF_6]$ [A. Waskowska (1997) *Acta Crystallogr., Sect. C*, vol. 53, p. 128] y (c) $[SiF_5]^-$ bipiramidal trigonal, determinada para el compuesto $[Et_4N][SiF_5]$ [D. Schomburg *et al.* (1984) *Inorg. Chem.*, vol. 23, p. 1378]. Código de colores: Si, rosa; F, verde; N, azul; C, gris; Cl, verde; H, blanco.

de F^- y aumentar su número de coordinación por encima de 4. El mejor método para preparar hexafluorosilicatos es mediante la reacción de SiF_4 con fluoruros metálicos en HF acuoso; las sales de K^+ y Ba^{2+} son moderadamente solubles. En disolución acuosa, el ácido fluorosilícico es un ácido fuerte, pero no se ha aislado H_2SiF_6 puro. El ion $[SiF_5]^-$ (Figura 13.15c) se forma en la reacción de SiO_2 con HF acuoso y puede aislarse como ion tetraalquilamonio. El tetracloruro de silicio no reacciona con cloruros de metales alcalinos, aunque consideraciones de energías de red sugieren que se podría estabilizar el ion $[SiCl_6]^{2-}$ utilizando un catión de amonio cuaternario muy grande.

Haluros de germanio, estaño y plomo

Hay muchas similitudes entre los tetrahaluros de Ge y Si, y GeX_4 (X = F, Cl, Br o I) se prepara por combinación directa de los elementos. A 298 K, GeF_4 es un gas incoloro, $GeCl_4$ un líquido incoloro y GeI_4 un sólido naranja rojizo (pf 417 K); $GeBr_4$ funde a 299 K. Todos se hidrolizan desprendiendo HX. A diferencia de $SiCl_4$, $GeCl_4$ acepta Cl^- (por ejemplo, Reacción 13.46).

$$GeCl_4 + 2[Et_4N]Cl \xrightarrow{\text{en } SOCl_2} [Et_4N]_2[GeCl_6] \qquad (13.46)$$

Los haluros de Si(II) SiF_2 y $SiCl_2$ pueden obtenerse solo como especies inestables (por la acción de SiF_4 o $SiCl_4$ sobre Si a $\approx$1500 K) que polimerizan para dar productos cíclicos. Por el contrario, el Ge forma dihaluros estables; GeF_2, $GeCl_2$ y $GeBr_2$ se producen al calentar Ge con GeX_4, pero los productos se desproporcionan al calentar (Ecuación 13.47).

$$2GeX_2 \xrightarrow{\Delta} GeX_4 + Ge \qquad (13.47)$$

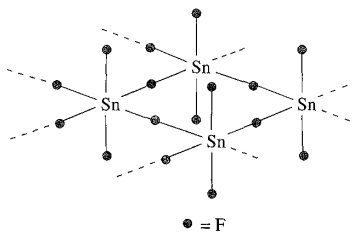
La reacción entre GeF_2 y F^- da $[GeF_3]^-$. Existen varios compuestos del tipo $MGeCl_3$ donde M^+ puede ser un ion metálico alcalino o un ion de amonio o fosfonio cuaternario (por ejemplo, Ecuaciones 13.48-13.50). La determinación de la estructura cristalina para $[BzEt_3N][GeCl_3]$ (Bz = bencilo) y $[Ph_4P][GeCl_3]$ confirma la presencia de iones $[GeCl_3]^-$ piramidal trigonal bien separados. Por el contrario, $CsGeCl_3$ adopta una estructura tipo perovskita (Figura 5.23) que está distorsionada a 298 K y no lo está por encima de 328 K. El $CsGeCl_3$ pertenece a un grupo de compuestos semiconductores $CsEX_3$ (E = Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br, I).

$$Ge(OH)_2 \xrightarrow{CsCl,\ HCl_{(conc)}} CsGeCl_3 \qquad (13.48)$$

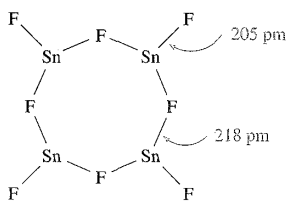
$$GeCl_2(1,4\text{-dioxano}) + Ph_4PCl \rightarrow [Ph_4P][GeCl_3] + 1,4\text{-dioxano} \qquad (13.49)$$

$$Ge + RbCl \xrightarrow{\text{en HCl 6M}} RbGeCl_3 \qquad (13.50)$$

La preferencia por el estado de oxidación +2 sobre el +4 aumenta al bajar en el grupo, siendo debido el cambio al efecto termodinámico del par inerte $6s^2$ (Cuadro 12.3). Mientras que los miembros de la familia GeX_4 son más estables que GeX_2, los haluros PbX_2 son más estables que PbX_4. El tetrafluoruro de estaño (que forma cristales higroscópicos, *véase*) se prepara a partir de $SnCl_4$ y HF. A 298 K, SnF_4 es un sólido blanco y tiene una estructura laminar, **13.12**, con átomos Sn octaédricos. A 978 K, SnF_4 sublima para dar un vapor que contiene moléculas tetraédricas. SnF_4 es estable térmicamente, pero PbF_4 (que tiene la misma estructura en estado sólido que SnF_4) se descompone en PbF_2 y F_2 al calentar y debe prepararse por acción de F_2 o fluoruros de halógeno (*véase*) sobre compuestos de plomo.



(13.12)



(13.13)

El fluoruro de estaño(II) es soluble en agua y puede prepararse en medio acuoso. Por el contrario, PbF_2 es solo moderadamente soluble. Una forma de PbF_2 adopta la red de CaF_2 (*véase*), mientras que la estructura en estado sólido de SnF_2 consiste en anillos Sn_4F_8 arrugados, **13.13**, en los que cada átomo de Sn es piramidal trigonal, consistente con la presencia de un par solitario. En las estructuras **13.12** y **13.13**, los enlaces puente Sn–F son más largos que los enlaces terminales, rasgo que es común en este tipo de estructuras. Muchos compuestos de fluoruro de estaño muestran una tendencia a formar puentes F–Sn–F en estado sólido, como veremos más tarde.

Cloruro, bromuro y yoduro de estaño(IV) se preparan por combinación de los respectivos elementos y se parecen a sus análogos de Si y Ge. Los compuestos se hidrolizan liberando HX, pero también pueden ser aislados hidratos como $SnCl_4 \cdot 4H_2O$. La reacción de Sn y HCl da $SnCl_2$, un sólido blanco que se hidroliza parcialmente en agua. El hidrato $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ está disponible comercialmente y se utiliza como agente reductor. En estado sólido, $SnCl_2$ tiene una estructura en capas arrugada, pero en fase gas están presentes moléculas discretas, angulares.

Los haluros de Sn(IV) son ácidos de Lewis y su capacidad para aceptar iones haluro (por ejemplo, Reacción 13.51) sigue la secuencia $SnF_4 > SnCl_4 > BnBr_4 > SnI_4$.

$$2KCl + SnCl_4 \xrightarrow{\text{en presencia de HCl(aq)}} K_2[SnCl_6] \qquad (13.51)$$

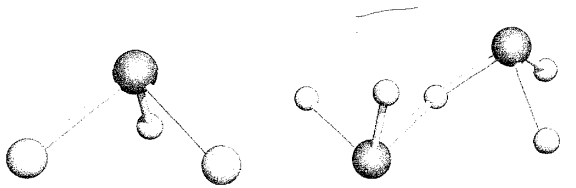


Fig. 13.16 Estructura de (a) $[SnCl_2F]^-$ y (b) $[Sn_2F_5]^-$ a partir de la estructura en estado sólido (difracción de rayos X) de $[Co(en)_3][SnCl_2F][Sn_2F_5]Cl$ (en, *véase*); cada átomo de Sn se encuentra en un ambiente de pirámide trigonal [I. E. Rakov *et al.* (1995) *Koord. Khim.*, vol. 21, p. 16]. Código de colores: Sn, marrón; F, verde pequeño; Cl, verde grande.

De manera análoga, $SnCl_2$ acepta Cl^- para dar $[SnCl_3]^-$ piramidal trigonal, pero la existencia de aniones discretos en estado sólido depende del catión (*véase* la discusión anterior sobre el $CsGeCl_3$). El ion $[SnF_5]^-$ puede formarse a partir de SnF_4 pero en estado sólido es polimérico, con átomos de F puente y centros de Sn octaédricos. Los átomos de F puente son *cis* entre sí. La formación de puentes se observa de manera análoga en sales de Na^+ de $[Sn_2F_5]^-$ y $[Sn_3F_{10}]^{4-}$, formadas por reacción de NaF y SnF_2 en disolución acuosa. La Figura 13.16 muestra la estructura de los iones $[SnCl_2F]^-$ y $[Sn_2F_5]^-$.

El tetracloruro de plomo se obtiene como un aceite por reacción de H_2SO_4 concentrado y frío sobre $[NH_4]_2[PbCl_6]$; este último se prepara pasando Cl_2 a través de una disolución saturada de $PbCl_2$ en NH_4Cl acuoso. La facilidad con que se obtiene $[PbCl_6]^{2-}$ es un ejemplo sorprendente de estabilización de un estado de oxidación más elevado por formación de complejos (*véase*); por el contrario, $PbCl_4$ es hidrolizado por el agua y se descompone en $PbCl_2$ y Cl_2 al calentar suavemente. Los haluros de Pb(II) son apreciablemente más estables que sus análogos de Pb(IV) y son sólidos cristalinos a 298 K; pueden precipitarse mezclando disoluciones acuosas de haluro soluble y sales de Pb(II) solubles (por ejemplo, Ecuación 13.52). Hay que señalar que hay pocas sales de Pb(II) que sean muy solubles en agua.

$$Pb(NO_3)_2(aq) + 2NaCl(aq) \rightarrow PbCl_2(s) + 2NaNO_3(aq) \quad (13.52)$$

El cloruro de plomo(II) es mucho más soluble en ácido clorhídrico que en agua debido a la formación de $[PbCl_4]^{2-}$. En estado sólido, $PbCl_2$ tiene una estructura complicada con centros de Pb de coordinación 9, pero PbF_2 tiene estructura de fluorita (Figura 5.18a). El diyoduro amarillo adopta la red de CdI_2 (Figura 5.22). Pueden formarse aniones yodoplumbato discretos tales como $[Pb_3I_{10}]^{4-}$ (Figura 13.17a), $[Pb_7I_{22}]^{8-}$, $[Pb_{10}I_{28}]^{8-}$ y $[Pb_5I_{16}]^{6-}$ (Figura 13.17b) así como yodoplumbatos† poliméricos relacionados, por reacción de PbI_2 y NaI en presencia de cationes grandes como $[R_3N(CH_2)_4NR_3]^{2+}$, (R = Me, ^{n}Bu) o $[P(CH_2Ph)_4]^+$. Las reacciones pueden dirigirse hacia un producto determinado variando la estequiometría de los reactantes, las condiciones de reacción y el contraion. En estos yodoplumbatos, los centros de Pb(II) se encuentran en ambientes octaédricos o de pirámide de base cuadrada (Figura 13.17).

† *Véase* por ejemplo: H. Krautscheid, C. Lode, F. Vielsack and H. Vollmer (2001) *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, p. 1099.

Ejemplo resuelto 13.5 Haluros del grupo 14: estructura y energía

SnF_4 sublima a 978 K. Describir los cambios que tienen lugar durante la sublimación y los procesos que contribuyen a la entalpía de sublimación.

La sublimación se refiere al proceso:

$$SnF_4(s) \rightarrow SnF_4(g)$$

En estado sólido, SnF_4 tiene una estructura laminar (*véase* estructura **13.12**) en la cual cada Sn está en posición octaédrica. En fase gas, SnF_4 existe como moléculas discretas, tetraédricas. Durante la sublimación, las unidades SnF_4 deben ser liberadas de la estructura en estado sólido y esto supone la ruptura de los puentes Sn–F–Sn y su conversión en enlaces terminales Sn–F. Cada átomo de Sn pasa de un ambiente octaédrico a uno tetraédrico. Los cambios de entalpía que tienen lugar son:

- cambio de entalpía asociado con la ruptura de enlace Sn–F (proceso endotérmico);
- cambio de entalpía asociado con la conversión de la mitad de una interacción puente Sn–F–Sn en un enlace terminal Sn–F (dos por molécula);
- cambio de entalpía asociado con el cambio de hibridación del átomo de Sn al pasar de octaédrico a tetraédrico y un cambio asociado con la fuerza de enlace Sn–F para los enlaces Sn–F terminales.

Ejercicios de autoevaluación

1. Por encima de 328 K, el $CsGeCl_3$ adopta una estructura de perovskita; a 298 K, la estructura está distorsionada, pero sigue basada en la perovskita. ¿Contiene el $CsGeCl_3$ sólido iones $[GeCl_3]^-$ discretos? Explicar la respuesta.
[*Respuesta* Consultar la *Figura 5.23* y la discusión relacionada]

2. Explicar por qué los haluros PbX_2 son más estables que los haluros PbX_4.
[*Respuesta* La respuesta está en el Cuadro 12.3]

3. En las Reacciones 13.46 y 13.49, ¿Qué reactantes son ácidos de Lewis y cuáles son bases de Lewis? Dar una explicación de la respuesta. ¿Cuál es el nombre general para los productos?
[*Respuesta* Ácido = aceptor de electrones; base = dador de electrones; aducto]

13.9 Óxidos, oxoácidos e hidróxidos

Óxidos y oxoácidos de carbono

A diferencia de los últimos elementos del grupo 14, el carbono forma óxidos monoméricos, volátiles y estables: CO y CO_2. Pue-

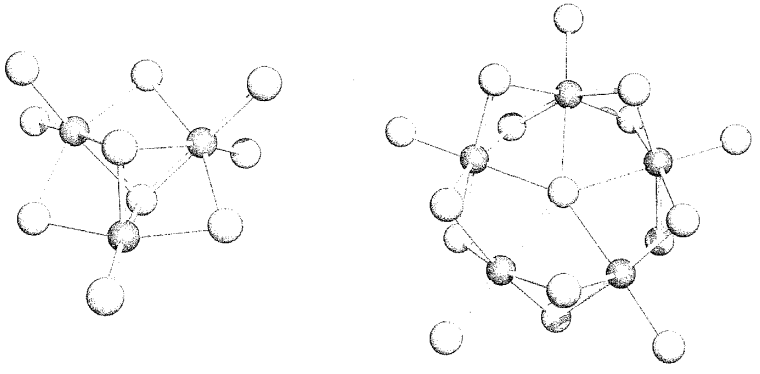


Fig. 13.17 Estructura (difracción de rayos X) de (a) el ion $[Pb_3I_{10}]^{4-}$ en la sal $[^nBu_3N(CH_2)_4N^nBu_3]^{2+}$ [H. Krautscheid *et al.* (1999) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 2371] y (b) el ion $[Pb_5I_{16}]^{6-}$ en la sal $[^nBuN(CH_2CH_2)_3N^nBu]_3[Pb_5I_{16}]\cdot 4DMF$ [H. Krautscheid *et al.* (2000) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 626, p. 3]. Código de colores: Pb, azul; I, amarillo.

de comentarse la diferencia entre CO_2 y SiO_2 a la vista de los datos termoquímicos de la Tabla 13.2: el término de entalpía de enlace C=O es *más* del doble que para el enlace C–O, mientras que el término de entalpía de enlace Si=O es *menos* del doble que para el enlace Si–O. Al razonar estas diferencias, hay alguna justificación para decir que el enlace C=O está fortalecido respecto al enlace Si=O por contribuciones π (*p-p*) y, anteriormente, se argumentaba que el enlace Si–O está fortalecido respecto al enlace C–O por enlace π (*p-d*) (pero *véanse* comentarios al final de la). No obstante, con independencia de la interpretación de los términos de entalpía, los datos indican que (ignorando los cambios de entalpía y entropía asociados con la vaporización) el SiO_2 es estable en relación con la conversión en O=Si=O molecular, mientras que el CO_2 es estable en relación con la formación de una especie macromolecular que contiene C con coordinación 4 y enlaces sencillos C–O. Sin embargo, se ha preparado recientemente una fase sólida extendida de CO_2 calentando con láser una fase molecular a 1800 K y a presión de 40 GPa; el espectro vibracional de la nueva fase indica que es estructuralmente similar al cuarzo (*véase* a continuación).†

El monóxido de carbono es un gas incoloro, formado cuando se quema C con un suministro limitado de O_2. La preparación a pequeña escala supone la deshidratación del ácido metanoico (Ecuación 13.53). El CO se fabrica por reducción de CO_2 utilizando coque calentado por encima de 1070 K o por reacción de desplazamiento del gas de agua (*véase*). Industrialmente, el CO es muy importante y vamos a considerar algunos procesos catalíticos relevantes en el Capítulo 26.

$$HCO_2H \xrightarrow{H_2SO_4(conc)} CO + H_2O \qquad (13.53)$$

El monóxido de carbono es casi insoluble en agua en condiciones normales y no reacciona con NaOH acuoso, pero a presión y temperatura elevadas, se forman HCO_2H y $Na[HCO_2]$, respectivamente. El monóxido de carbono se combina con F_2, Cl_2 y Br_2 (como en la Ecuación 13.42), azufre y selenio. La elevada toxicidad del CO viene de la formación de un complejo estable con la hemoglobina (*véase*) con la consiguiente inhibición del transporte de O_2 en el organismo. La oxidación de CO a CO_2 es la base del análisis cuantitativo para el CO (Ecuación 13.54), siendo eliminado el I_2 formado y valorado con tiosulfato. El CO también se oxida con una mezcla de MnO_2, CuO y Ag_2O a temperatura ambiente y esta reacción se utiliza en respiradores.

$$I_2O_5 + 5CO \rightarrow I_2 + 5CO_2 \qquad (13.54)$$

La termodinámica de la oxidación del carbono es de una inmensa importancia en metalurgia como ya hemos visto en la Sección 7.8.

En la Tabla 13.4 se dan propiedades físicas seleccionadas de CO y CO_2; los modelos de enlace se describen en las Secciones 1.7 y . El enlace en CO es el más fuerte conocido en una molécula estable y confirma la eficacia del enlace π (*p-p*) entre C y O. Sin embargo, las consideraciones de enlace no proporcionan una explicación sencilla de por qué el momento dipolar del CO es tan bajo.

En exceso de O_2, el C se quema para dar CO_2. El CO_2 sólido se llama *hielo seco* y sublima fácilmente (Tabla 13.4) pero pue-

Tabla 13.4 Propiedades físicas seleccionadas de CO y CO_2.

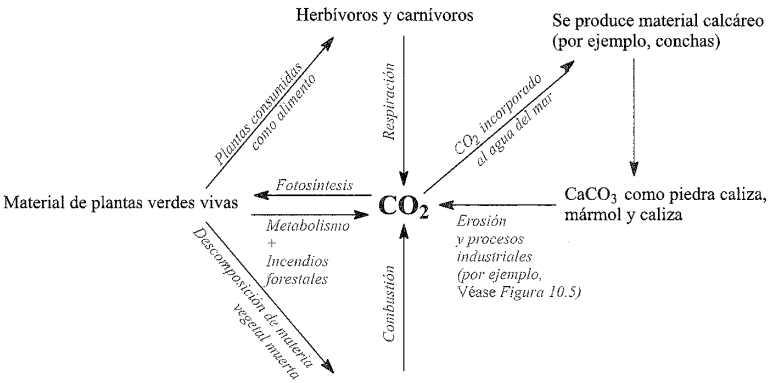
Propiedad	CO	CO_2
Punto de fusión/K	68	—
Punto de ebullición/K	82	195 (sublima)
ΔH_f° (298 K)/kJ mol^{-1}	−110.5	−393.5
ΔG_f° (298 K)/kJ mol^{-1}	−137	−394
Energía de enlace/kJ mol^{-1}	1075	806
Distancia de enlace C–O/pm	112.8	116.0
Momento dipolar/D	0.11	0

† CO_2 semejante al cuarzo, *véase*: V. Lota, C. S. Yoo and H. Cynn (1999) *Science*, vol. 283, p. 1510.

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 13.8 Gases «invernadero»

El dióxido de carbono comprende normalmente ≈0.04% en volumen de la atmósfera terrestre, de la cual se elimina y vuelve según el ciclo del carbono:



Combustibles fósiles = turba, carbón, petróleo, gas natural

El equilibrio es delicado y el aumento en la combustión de combustibles fósiles y la descomposición de la piedra caliza para la fabricación de cemento en los últimos años han originado el temor de que el consiguiente aumento en el contenido de CO_2 en la atmósfera lleve a un «incremento del efecto invernadero», elevando la temperatura de la atmósfera. Esto surge porque la luz del sol que alcanza la superficie de la Tierra tiene energía máxima en la región visible del espectro donde la atmósfera es transparente. Sin embargo, el máximo de energía de la radiación térmica de la Tierra está en el infrarrojo, donde el CO_2 absorbe con fuerza (*véase* **Figura 3.11**). Incluso un pequeño aumento en el componente CO_2 de la atmósfera podría tener serias consecuencias por su efecto en la extensión del los casquetes polares y glaciares y por la sensibilidad de las velocidades de reacción a incluso pequeños cambios de temperatura. El peligro aumenta con la tala y la quema en las selvas tropicales húmedas que, aparte de eso, reduciría el contenido de CO_2 de la atmósfera por fotosíntesis.

El segundo gas «invernadero» importante es el CH_4 que se produce en la descomposición anaerobia de materia orgánica; el antiguo nombre de «gas de los pantanos» viene por las burbujas de CH_4 que se desprenden de los pantanos. Áreas inundadas, tales como los arrozales, producen grandes cantidades de CH_4 y los rumiantes (por ejemplo, vacas, ovejas y cabras) también expelen cantidades considerables de CH_4. Aunque este último es un proceso natural, el reciente aumento en el número de animales domésticos por todo el mundo está conduciendo de forma natural a la liberación de CH_4 a la atmósfera.

Los países industrializados que firmaron el Protocolo de Kyoto en 1997 se han comprometido a reducir sus emisiones de gases «invernadero». Tomando los niveles de emisión de 1990 como línea base, debe alcanzarse un objetivo de ≈5% de reducción para 2008-2012. Este objetivo es el promedio de todos los países participantes.

Bibliografía adicional

N. Doak (2002) *Chemistry & Industry*, Issue 23, p. 14 – «Los gases invernadero caen».
G. D. Farquhar (1997) *Science*, vol. 278, p. 1411 – «Dióxido de carbono y vegetación».
J. G. Ferry (1997) *Science*, vol. 278, p. 1413 – «Metano: molécula pequeña, impacto grande».
A. Kendall, A. McDonald and A. Williams (1997) *Chemistry & Industry*, p. 342 – «El poder de la biomasa».
J. D. Mahlman (1997) *Science*, vol. 278, p. 1416 – «Incertidumbre en los pronósticos sobre el calentamiento producido por los humanos».
A. Moss (1992) *Chemistry & Industry*, p. 334 – «Metano de los rumiantes en relación con el calentamiento global».
Para información de la Agencia Europea del Medio ambiente, *véase*: http://www.eea.eu.int/
El Centro para el Análisis de la Información sobre el Dióxido de carbono (CDIAC) proporciona información actualizada sobre las tendencias en las emisiones de gases «invernadero» y cambio global: http://cdiac.esd.ornl.gov/home.html
Véase también **Cuadro 15.6**: Emisiones volcánicas

de guardarse en recipientes aislados para uso de laboratorio, por ejemplo, en baños de mezclas frigoríficas (Tabla 13.5). El *CO_2 supercrítico* se ha convertido en un disolvente muy estudiado y versátil (*véase*). Las síntesis de laboratorio en pequeña escala de CO_2 gaseoso implican reacciones como 13.55; para la producción industrial de CO_2, *véanse* y .

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O \qquad (13.55)$$

El dióxido de carbono es la principal fuente medioambiental de ácido y su baja solubilidad en agua es de una extraordinaria importancia bioquímica y geoquímica. En una disolución acuosa de dióxido de carbono, la mayor parte del soluto está presente co-

Tabla 13.5 Baños de mezclas frigoríficas seleccionadas con hielo seco.[‡]

Componentes del baño	Temperatura/K
Hielo seco + 1,2-etanodiol	258
Hielo seco + 3-heptanona	235
Hielo seco + acetonitrilo	231
Hielo seco + etanol	201
Hielo seco + acetona	195
Hielo seco + dietil éter	173

[‡] Para preparar un baño, se añaden trozos *pequeños* de CO_2 sólido al disolvente. La sublimación inicial del CO_2 cesa al disminuir la temperatura del baño hasta el punto en que el hielo seco persiste. La temperatura del baño se mantiene añadiendo ocasionalmente trozos pequeños de hilo seco. *Véase también* .

mo CO_2 molecular más que como H_2CO_3, como puede verse en el valor de $K \approx 1.7 \times 10^{-3}$ para el equilibrio:

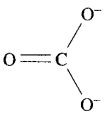
$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

Las disoluciones acuosas de CO_2 son solo débilmente ácidas, pero de ahí no se deduce que H_2CO_3 (ácido carbónico) sea un ácido muy débil. El valor de $pK_a(1)$ para H_2CO_3 se da normalmente como 6.37. Esta evaluación, sin embargo, supone que todo el ácido está presente en disolución como H_2CO_3 o $[HCO_3]^-$ cuando, de hecho, una gran proporción está presente como CO_2 disuelto. Teniendo esto en cuenta, se llega a un valor «verdadero» de $pK_a(1)$ para H_2CO_3 de $\approx$3.6. Además, algo que es de gran importancia biológica e industrial es el hecho de que la combinación de CO_2 con agua es un proceso relativamente lento. Esto puede demostrarse valorando una disolución saturada de CO_2 con NaOH acuoso utilizando fenolftaleína como indicador. La neutralización del CO_2 ocurre por dos rutas. Para pH < 8, el principal camino es por hidratación directa (Ecuación 13.56), que muestra una cinética de pseudo primer orden. A pH > 10, el principal camino es por ataque del ion hidróxido (Ecuación 13.57). La velocidad global del Proceso 13.57 (que es de primer orden en ambos, CO_2 y $[OH]^-$) es mayor que la del Proceso 13.56.

$$\left.\begin{array}{l} CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \quad \textit{lento} \\ H_2CO_3 + [OH]^- \rightarrow [HCO_3]^- + H_2O \quad \textit{muy rápido} \end{array}\right\} \quad (13.56)$$

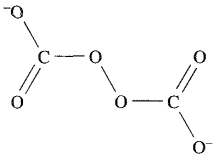
$$\left.\begin{array}{l} CO_2 + [OH]^- \rightarrow [HCO_3]^- \quad \textit{lento} \\ [HCO_3]^- + [OH]^- \rightarrow [CO_3]^{2-} + H_2O \quad \textit{muy rápido} \end{array}\right\} \quad (13.57)$$

Hasta 1993, no existían pruebas de que se hubiese aislado ácido carbónico libre, aunque se forma un aducto de éter inestable cuando reacciona HCl seco con $NaHCO_3$ suspendido en Me_2O a 243 K y hay evidencias por espectrometría de masas de que H_2CO_3 es un producto de la descomposición térmica de $[NH_4][HCO_3]$. Sin embargo, los datos de espectroscopía IR indican ahora que puede aislarse el H_2CO_3 utilizando un método criogénico en el cual capas vítreas de $KHCO_3$ (o Cs_2CO_3) y HCl en disolución de MeOH se enfrían una encima de la otra a 78 K y la mezcla de reacción se calienta a 300 K. En ausencia de agua, puede sublimarse el H_2CO_3 sin alterarse. Queda el hecho de que, en condiciones ambientales, el H_2CO_3 no es una especie fácil de estudiar.[†]

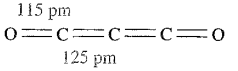


(13.14)

El ion carbonato es plano y posee simetría D_{3h} con todas los enlaces C–O de longitud 129 pm. Un esquema de enlace deslocalizado que implique interacciones π (*p-p*) es adecuado y la teoría EV describe el ion en términos de tres estructuras de resonancia de las cuales una es **13.14**. La distancia de enlace C–O en $[CO_3]^{2-}$ es mayor que en CO_2 (Tabla 13.4) y está de acuerdo con un orden de enlace formal de 1.33. La mayoría de los carbonatos metálicos, sin contar los de metales del grupo 1 (*véase*), son moderadamente solubles en agua. Un método general para preparar sales peroxo puede utilizarse para convertir K_2CO_3 en $K_2C_2O_6$; la electrólisis de K_2CO_3 acuoso a 253 K utilizando una elevada densidad de corriente produce una sal que se cree que contiene el ion peroxocarbonato, **13.15**. Una ruta alternativa supone la reacción de CO_2 con KOH en H_2O_2 acuosa al 86%, a 263 K. El color del producto varía y probablemente depende de la presencia de impurezas como KO_3. El método electrolítico da un material azul mientras que el producto de la segunda ruta es naranja. Los peroxocarbonatos también se cree que son intermedios en la reacción de CO_2 con superóxidos (*véase*).



(13.15)



(13.16)

Un tercer óxido de carbono es el subóxido C_3O_2 que se prepara por deshidratación de ácido malónico, $CH_2(CO_2H)_2$, utilizando P_2O_5 a 430 K. A temperatura ambiente, C_3O_2 es un gas (pe 279 K), pero polimeriza por encima de 288 K para formar un material paramagnético marrón rojizo. La estructura de C_3O_2 se describe normalmente como «cuasilineal» porque los datos de espectroscopía IR y de difracción de electrones para la molécula gaseosa muestran que la barrera de energía para doblarse en el átomo de C central es tan solo de 0.37 kJ mol^{-1}, es decir, muy próxima al estado vibracional fundamental. El punto de fusión de C_3O_2 es 160 K. Un estudio de difracción de rayos X de cristales obtenidos justo por debajo de esta temperatura confirma que las moléculas son esencialmente lineales en estado sólido (estructura **13.16**). Sin embargo, los datos se interpretan mejor en términos de moléculas angulares, desordenadas (*véase*) con un ángulo de enlace C–C–C cercano a 170°, que está de acuerdo con una descripción «cuasilineal». Las especies

[†] *Véase*: R. Ludwig and A. Kornath (2000) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 39, p. 1421 y referencias citadas – «A pesar de la opinión de los químicos: el ácido carbónico es sorprendentemente estable».

$[OCNCO]^+$, $[NCNCN]^-$ y $[N_5]^+$ son isoelectrónicas de C_3O_2, pero no son isoestructurales con la «cuasilineal» C_3O_2. Estructuras claramente no lineales se observan para $[OCNCO]^+$ ($\angle$ C–N–C = 131° en $[OCNCO]^+[Sb_3F_{16}]^-$), el ion cianamida $[NCNCN]^-$ ($\angle$ C–N–C = 124° en Cs[NCNCN]) y $[N_5]^+$ (*véase*).

Ejemplo resuelto 13.6 Estructuras de Lewis

(a) Dibujar una estructura de Lewis para C_3O_2 lineal. (b) Considerar posibles estructuras de Lewis para $[OCNCO]^+$ y $[NCNCN]^-$ lineal y no lineal (doblada en el átomo central). Comentar estas estructuras a la vista de los siguientes datos cristalográficos de difracción de rayos X:

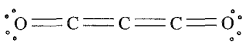
$[OCNCO]^+[Sb_3F_{16}]^-$ $\angle$ C–N–C = 131°,

$\angle$ O–C–N = 173°, C–O = 112 pm, C–N = 125 pm

Cs[NCNCN] $\angle$ C–N–C = 124°, $\angle$ N–C–N = 172°,

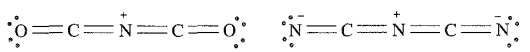
prom. $C–N_{term}$ = 115 pm, prom. $C–N_{central}$ = 128 pm

(a) Una estructura de Lewis para C_3O_2 es:

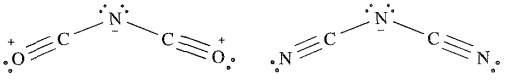


(b) Pueden dibujarse posibles estructuras de Lewis considerando relaciones isoelectrónicas entre C y N^+, O y N^- y N y O^+.

Por lo tanto, comenzando por C_3O_2 lineal, las estructuras de Lewis para $[OCNCO]^+$ y $[NCNCN]^-$ lineal son:



Sin embargo, los ángulos de enlace observados en el átomo central muestran que los iones son no lineales en las sales en estado sólido estudiadas. Para cada ion, si hay localizada una carga negativa en el átomo de N central, entonces puede dibujarse una estructura de Lewis consistente con una estructura no lineal:



Las longitudes de enlace observadas en sales de $[OCNCO]^+$ y $[NCNCN]^-$ están de acuerdo con las estructuras de Lewis anteriores.

Sílice, silicatos y aluminosilicatos

La sílice, SiO_2, es un sólido no volátil y se encuentra en muchas formas diferentes, poseyendo casi todas ellas estructuras de red construidas con bloques SiO_4 tetraédricos representados a menudo como en la estructura **13.17**. Cada unidad está conectada con la siguiente compartiendo un átomo de oxígeno para dar puentes Si–O–Si. A la presión atmosférica, existen tres polimorfos de sílice; cada uno de ellos es estable en un intervalo de temperatura característico, pero poseen una modificación a baja temperatura (α) y una a alta temperatura (β) (Figura 13.18). La estructura de la β-cristobalita y su relación con la del diamante se mostró en la . Los diferentes polimorfos de la sílice se parecen a la β-cristobalita en que tienen unidades SiO_4 tetraédricas, pero cada uno es único porque exhibe una disposición diferente de estos bloques de construcción. El cuarzo α tiene una estructura en cadena helicoidal entrelazada y es ópticamente activo porque la cadena posee sentido derecha-izquierda. Es también *piezoeléctrico* y se utiliza por tanto en osciladores y filtros de cristal para el control de frecuencia y en dispositivos electromecánicos tales como micrófonos y altavoces.

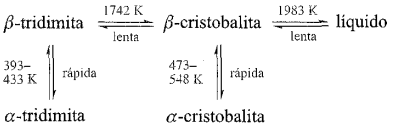
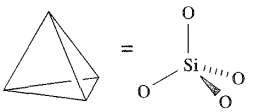


Fig. 13.18 Temperaturas de transición entre los polimorfos de SiO_2.



(13.17)

Un cristal *piezoeléctrico* es el que genera un campo eléctrico (es decir, desarrolla cargas en caras opuestas del cristal al someterlo a tensión mecánica) o experimenta algún cambio en las posiciones atómicas cuando se aplica un campo eléctrico; a tales cristales les debe faltarles un centro de simetría (por ejemplo, contienen disposiciones tetraédricas de átomos). Su capacidad para transformar oscilaciones eléctricas en vibración mecánica, y viceversa, es la base de su uso, por ejemplo, en osciladores de cristal.

Las transiciones de un polimorfo a otro implican la ruptura inicial del enlace Si–O y requieren temperaturas más elevadas que los cambios entre las formas α y β de un polimorfo. Cuando la sílice líquida se enfría, forma un vidrio no cristalino que consiste en una red infinita formada por tetraedros SiO_4 conectados al azar. Solo unos pocos óxidos forman vidrios (por ejemplo, B_2O_3, SiO_2, GeO_2, P_2O_5 y As_2O_5) ya que los criterios para un agrupamiento al *azar* son:

- el número de coordinación del elemento distinto al oxígeno debe ser 3 o 4 (un número de coordinación 2 da una cadena y mayor de 4 da una estructura demasiado rígida);
- solo debe compartirse un átomo de O entre dos átomos distintos al oxígeno (un compartimiento mayor conduce a un agrupamiento demasiado rígido).

Cuando el vidrio de sílice se calienta a $\approx$1750 K, se vuelve plástico y puede trabajarse a la llama de oxihidrógeno. Los aparatos de *vidrio de sílice* son muy insensibles al choque térmico por el bajo coeficiente de expansión térmica de la sílice. El *vidrio de borosilicato* (Pyrex) contiene 10-15% de B_2O_3 y tiene un punto

de fusión más bajo que el vidrio de sílice. El *vidrio sodocálcico* contiene álcali añadido, que convierte algunos de los puentes Si–O–Si de la red de sílice en grupos terminales Si=O reduciendo el punto de fusión por debajo del vidrio de borosilicato.

En todas las formas de sílice mencionadas hasta ahora, la longitud del enlace Si–O es ≈160 pm y el ángulo de enlace Si–O–Si ≈144°, valores cercanos a los de $(H_3Si)_2O$ (Figura 13.11). Al calentar la sílice a presión muy elevada, se obtiene una forma de rutilo (*véase*) que contiene Si con coordinación 6 en la cual la longitud del enlace Si–O es 179 pm (compárese con la suma de $r_{cov}(Si) = 118$ pm y $r_{cov}(O) = 73$ pm). Esta forma de sílice es más densa y menos reactiva que las formas ordinarias. La sílice no es atacada por ácidos que no sean HF, con el que forma $[SiF_6]^{2-}$. La fusión de SiO_2 con álcali conduce a la formación de silicatos.

Aunque se conocen ésteres del tipo $Si(OR)_4$ (Ecuación 13.58), no se ha establecido un «ácido silícico» (H_4SiO_4) bien definido.

$$SiCl_4 + 4ROH \rightarrow Si(OR)_4 + 4HCl \qquad (13.58)$$

La sílice normal es atacada por álcali solo muy lentamente, pero los *silicatos* se forman rápidamente por fusión de SiO_2 e hidróxidos, óxidos o carbonatos metálicos. La variedad de silicatos conocidos es grande y son, junto con los *aluminosilicatos* (*véase* más tarde), extraordinariamente importantes tanto en la naturaleza como a efectos comerciales e industriales.

Los silicatos de sodio de composición variable se preparan calentando arena (que es cuarzo impuro que contiene por ejemplo óxido de hierro(III)) con Na_2CO_3 a ≈1600 K. Si el contenido en sodio es elevado (Na:Si ≈ 3.2-4.1), los silicatos son solubles en agua y la disolución alcalina resultante (*vidrio soluble*) contiene iones como $[SiO(OH)_3]^-$ y $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$; el vidrio soluble se utiliza comercialmente en detergentes, en los que controla el pH y degrada las grasas por hidrólisis. Si el contenido en Na es bajo, los iones silicato consisten en grandes especies poliméricas y sus sales de Na^+ son insolubles en agua. El equilibrio entre las diferentes especies se alcanza rápidamente a pH > 10 y más lentamente en disoluciones menos alcalinas.

La corteza terrestre se compone en gran medida de sílice y silicatos minerales que forman los principales constituyentes de todas las rocas y de la arena, arcilla y suelo que resulta de la degradación de las rocas. La mayor parte de los materiales de construcción inorgánicos están basados en minerales de silicato e incluyen silicatos naturales tales como arenisca, granito y pizarra, así como materiales de fabricación tales como cemento, hormigón y vidrio ordinario. Este último se fabrica fundiendo juntos piedra caliza, arena y Na_2CO_3. Las arcillas se utilizan en la industria cerámica y la mica como aislante eléctrico. El amianto fibroso se utilizó ampliamente en otros tiempos en materiales resistentes al calor y al fuego, pero los riesgos de salud asociados con la inhalación de las fibras de amianto se conocen ahora muy bien y los materiales refractarios e ignífugos alternativos están sustituyendo al amianto (*véase*). Veremos usos de las zeolitas más adelante en esta sección.

Es una práctica común describir los silicatos en términos de un modelo puramente iónico. Sin embargo, aunque pudiésemos *escribir* Si^{4+}, la carga 4+ no es probable por razones de energía de ionización y es incompatible con un ángulo de enlace

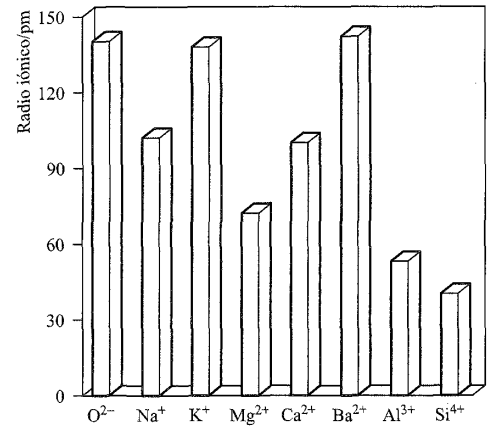
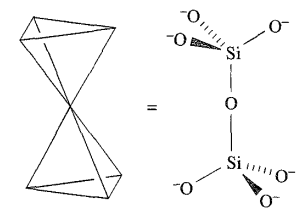


Fig. 13.19 Radios iónicos de iones seleccionados implicados en silicatos. Estos datos pueden utilizarse para razonar las sustituciones de cationes en los silicatos.

Si–O–Si comúnmente observado de ≈140°. La Figura 13.19 compara los radios iónicos de iones normalmente presentes en los silicatos; el valor para el ion «Si^{4+}» es una estimación. Como los iones Al^{3+} y Si^{4+} son de tamaño similar, es común la sustitución lo que lleva a la formación de aluminosilicatos. Sin embargo, si el Al^{3+} sustituye al Si^{4+}, debe haber un catión extra con una carga para mantener la neutralidad eléctrica. Así, en el feldespato *ortoclasa*, $KAlSi_3O_8$, el anión $[AlSi_3O_8]^-$ se reconoce fácilmente que está relacionado con SiO_2 (es decir, $[AlSi_3O_8]^-$ es isoelectrónico de Si_4O_8) y $[AlSi_3O_8]^-$ posee la estructura del cuarzo en la que un cuarto de los Si están sustituidos por aluminio; los iones K^+ ocupan cavidades en la red relativamente abierta. Las dobles sustituciones también son comunes, por ejemplo $\{Na^+ + Si^{4+}\}$ sustituido por $\{Ca^{2+} + Al^{3+}\}$ (consúltese la comparación de radios en la Figura 13.19).

La inmensa mayoría de los silicatos tienen estructuras basadas en tetraedros SiO_4 (**13.17**) que, compartiendo átomos de O, se unen en grupos pequeños como **13.18**, patrones cíclicos, cadenas infinitas o redes tridimensionales infinitas. Compartir un átomo solo implica *vértices* del tetraedro; compartir un extremo acercaría demasiado dos iones O^{2-}.



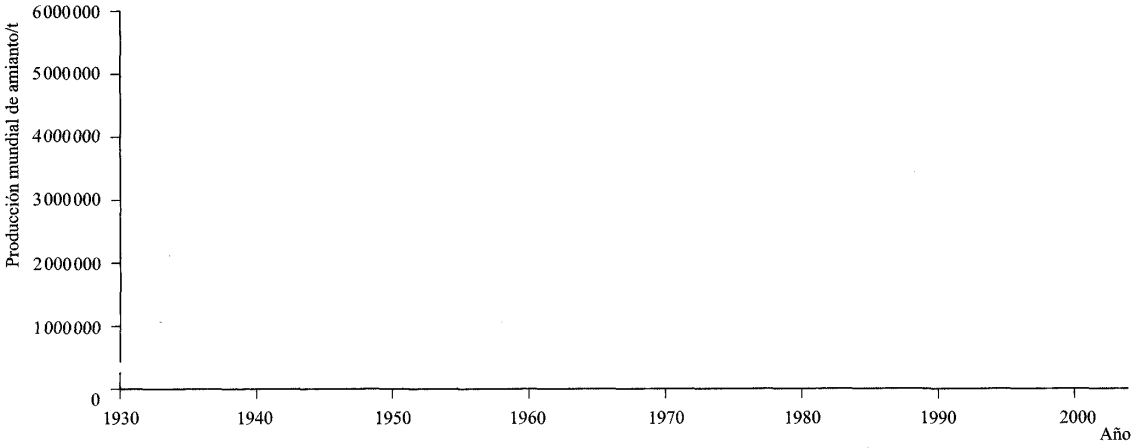
(13.18)

De los iones metálicos que se encuentran más normalmente en los silicatos, los números de coordinación con respecto a los iones O^{2-} son: 4 para Be^{2+}, 4 o 6 para Al^{3+}, 6 para Mg^{2+}, Fe^{3+} o Ti^{4+}, 6 u 8 para Na^+ y 8 para Ca^{2+}.

APLICACIONES

Cuadro 13.9 Auge y caída del amianto fibroso

En el mercado comercial, el término amianto abarca las formas fibrosas de los minerales actinolita, amosita, antofilita, crisolita, crocidolita y tremolita. La capacidad de las fibras para ser tejidas junto con su resistencia al calor y elevada resistencia a la tensión llevaron a una aplicación generalizada del amianto en materiales *ignífugos*, guarnición de frenos, planchas prefabricadas para construcción, tejas y aislamiento. Como muestra el gráfico siguiente, la producción mundial de amianto alcanzó un máximo a mitad de los años 1970 y desde entonces, ha declinado. La mayor parte del amianto extraído en la actualidad es crisolita y las aplicaciones que se mantienen son en su mayor parte en materiales para techumbres, juntas y productos con rozamiento incluyendo guarnición de frenos. El espectacular bajón en el uso del amianto está asociado con su severo riesgo para la salud: la enfermedad respiratoria asbestosis está provocada por la inhalación de fibras de amianto por trabajadores que están *continuamente expuestos. Una estricta legislación regula el uso del* amianto y la demolición o renovación de edificios viejos pone de manifiesto, con frecuencia, grandes cantidades de amianto que solo pueden ser eliminadas por especialistas cualificados. Continúa la bajada de la producción y el uso del amianto al aprobarse una legislación más restrictiva.



[Datos: US Geological Survey]

Bibliografía adicional

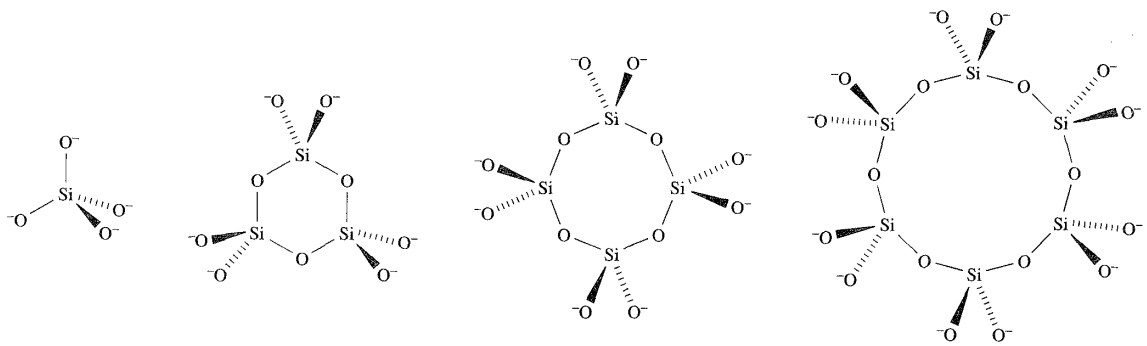
I. Fenoglio, M. Tomatis and B. Fubini (2001) *Chemical Communications*, p. 2182 – «Polimerización espontánea en amianto anfibol: relevancia para la eliminación de amianto».

B. Fubini and C. Otero Areán (1999) *Chemical Society Reviews*, vol. 28, p. 373 – «Aspectos químicos de la toxicidad de polvo mineral inhalado».

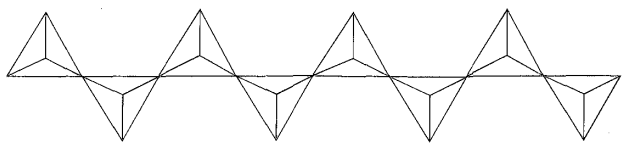
Para información de la Agencia para la Protección del Medio ambiente sobre el amianto, *véase*: http://www.epa.gov/asbestos

La Figura 13.20 ilustra la estructura de algunos aniones de silicatos; $[Si_2O_7]^{6-}$ se muestra en la Estructura **13.18**. Los silicatos más sencillos contienen el ion $[SiO_4]^{4-}$ e incluyen Mg_2SiO_4 (*olivina*) y el β-Ca_2SiO_4 sintético (que es un importante constituyente del cemento que fragua en una masa dura cuando está finamente dividido y mezclado con agua). El mineral *thortveitita*, $Sc_2Si_2O_7$ (una fuente muy importante de escandio), contiene iones discretos $[Si_2O_7]^{6-}$. Los iones cíclicos $[Si_3O_9]^{6-}$ y $[Si_6O_{18}]^{12-}$ se encuentran en $Ca_3Si_3O_9$ (α-*wollastonita*) y $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (*berilo*) respectivamente, mientras que $[Si_4O_{12}]^{8-}$ está presente en la sal sintética $K_8Si_4O_{12}$. Las cadenas cortas de silicatos no son comunes aunque $[Si_3O_{10}]^{8-}$ se encuentra en unos pocos minerales raros. Se han observado estructuras jaula en algunos silicatos sintéticos y se muestran dos ejemplos en la Figura 13.21.

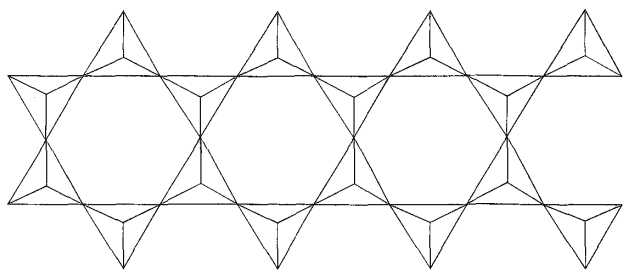
Si los tetraedros SiO_4 que comparten dos vértices forman una cadena infinita, la relación Si:O es 1:3 (Figura 13.20). Tales cadenas se encuentran en $CaSiO_3$ (β-*wollastonita*) y $CaMg(SiO_3)_2$ (*diópsido*, un miembro del grupo de minerales *piroxeno* que poseen cadenas $[SiO_3]_n^{2n-}$). Aunque en estos minerales están presentes cadenas infinitas, la orientación relativa de las cadenas es diferente. El *amianto* consiste en un grupo de minerales fibrosos, algunos de los cuales (por ejemplo, $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$, *tremolita*) contienen el silicato de doble cadena $[Si_4O_{11}]_n^{6n-}$ mostrado en las Figuras 13.20 y 13.22. Un entrecruzamiento de cadenas más extenso produce estructuras en capas de composición $[Si_2O_5]^{2-}$; el tamaño del anillo dentro de las capas puede variar. Tales láminas ocurren en las *micas* y son responsables de la rotura característica de estos minerales en láminas finas. El *talco*, caracterizado por ser blando, tiene composición $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$; los



$[SiO_4]^{4-}$ $[Si_3O_9]^{6-}$ $[Si_4O_{12}]^{8-}$ $[Si_6O_{18}]^{12-}$



$[SiO_3]_n^{2n-}$



$[Si_4O_{11}]_n^{6n-}$

Fig. 13.20 Representación esquemática de la estructura de silicatos seleccionados. Se omiten los detalles conformacionales de los ciclos. En las estructuras poliméricas, cada tetraedro representa una unidad SiO_4 como se muestra en la estructura **13.17**. (*véase también*).

iones Mg^{2+} están situados entre capas compuestas conteniendo cada una láminas $[Si_2O_5]^{2-}$ y iones $[OH]^-$; el agrupamiento puede representarse por la secuencia $\{Si_2O_5^{2-}\}\{OH^-\}\{Mg^{2+}\}_3\{OH^-\}\{Si_2O_5^{2-}\}$. Es eléctricamente neutro, lo que permite al talco romperse con facilidad en dirección paralela a las capas. Una consecuencia de esta rotura es que el talco se utiliza como lubricante seco, por ejemplo en preparados para el cuidado personal.

El compartimiento infinito de los cuatro átomos de oxígeno del tetraedro SiO_4 da una composición SiO_2 (*véase* anteriormente) pero la sustitución parcial de Si por Al conduce a aniones $[AlSi_nO_{2n+2}]^-$, $[Al_2Si_nO_{2n+2}]^{2-}$, etc. Los minerales que pertenecen a este grupo incluyen *ortoclasa* ($KAlSi_3O_8$), *albita* ($NaAlSi_3O_8$), *anortita* ($CaAl_2Si_2O_8$) y *celsiana* ($BaAl_2Si_2O_8$). Los feldespatos son sales de aluminosilicato de K^+, Na^+, Ca^{2+} o Ba^{2+} y constituyen una clase importante de minerales que forman las rocas; entre ellos están los antes citados. En los feldespatos, los huecos de la estructura que alojan los cationes son bastante pequeños. En las *zeolitas*, las cavidades son mucho más grandes y pueden acomodar no solo cationes sino también moléculas tales como H_2O, CO_2, MeOH e hidrocarburos. Las zeolitas (tanto naturales como sintéticas) tienen una importancia extraordinaria comercial e industrialmente. La relación Al:Si varía ampliamente entre las zeolitas; los sistemas ricos en Al son hidrófilos y su capacidad para incorporar H_2O conduce a su uso en el laboratorio como agentes desecantes (tamices moleculares). Las diferentes zeolitas contienen cavidades y canales de diferente tamaño, permitiendo la elección de la zeolita para una adsorción molecular selectiva. Las zeolitas ricas en silicio son hidrófobas. Los usos catalíticos de las zeolitas (*véanse* y) están generalizados, por ejemplo la zeolita sintética ZSM-5 de composición $Na_n[Al_nSi_{96-n}O_{192}]\cdot \approx 16H_2O (n < 27)$ cataliza la alquilación del benceno, la isomerización del xileno

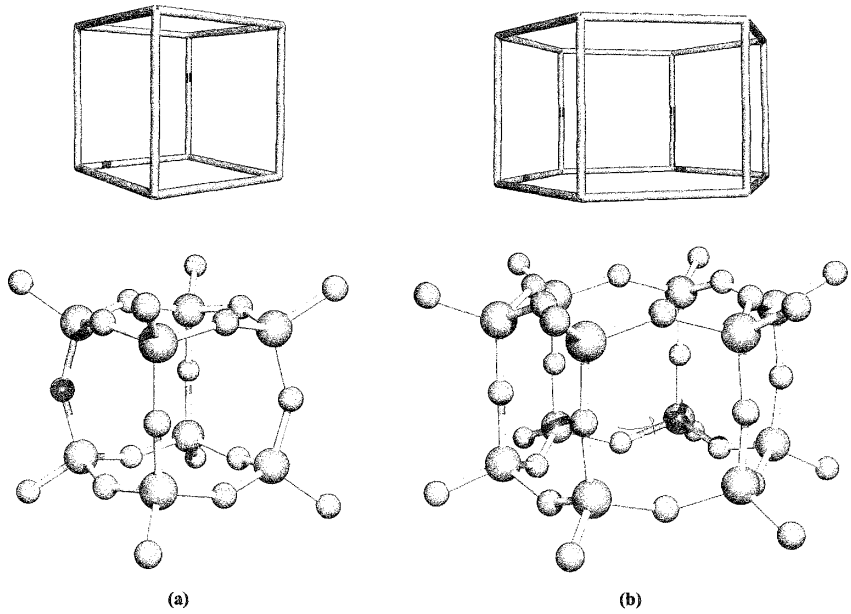


Fig. 13.21 Estructuras, elucidadas por difracción de rayos X, de (a) $[Si_8O_{20}]^{8-}$, determinada para la sal $[Me_4N]_8[Si_8O_{20}] \cdot 65H_2O$ [M. Wiebcke *et al.* (1993) *Microporous Materials*, vol. 2, p. 55] y (b) $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$, determinada para la sal $K_{12}[\alpha\text{-cyclodextrin}]_2[Si_{12}O_{30}] \cdot 36H_2O$ [K. Benner *et al.* (1997) *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, vol. 36, p. 743]. Los átomos de silicio en (a) y (b) definen un cubo y un prisma hexagonal, respectivamente. Código de colores: Si, morado; O, rojo.

y la conversión de metanol en hidrocarburos (para combustibles de motor). La Figura 13.23 pone de manifiesto las cavidades presentes en la zeolita H-ZSM-5.[†] La neutralidad eléctrica al sustituir Al por Si también puede lograrse convirtiendo O^- en un grupo OH terminal. Estos grupos son muy ácidos lo que significa que dichas zeolitas son excelentes intercambiadores de iones (*véase*) y tienen aplicaciones por ejemplo en la purificación de agua y detergentes en polvo (*véase*).

Las *zeolitas* son aluminosilicatos hidratados, cristalinos que poseen estructuras esqueletales que contienen canales y/o cavidades regulares; las cavidades contienen moléculas de H_2O y cationes (normalmente iones metálicos de los grupos 1 o 2).

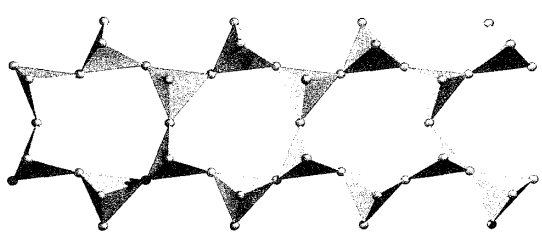


Fig. 13.22 Parte de una de las cadenas dobles de fórmula general $[Si_4O_{11}]_n^{6n-}$ presentes en el mineral tremolita. Compárese esta representación con la de la Figura 13.20. Cada esfera roja representa un átomo de O y cada unidad tetraédrica O_4 rodea un átomo de Si.

Óxidos, hidróxidos y oxoácidos de germanio, estaño y plomo

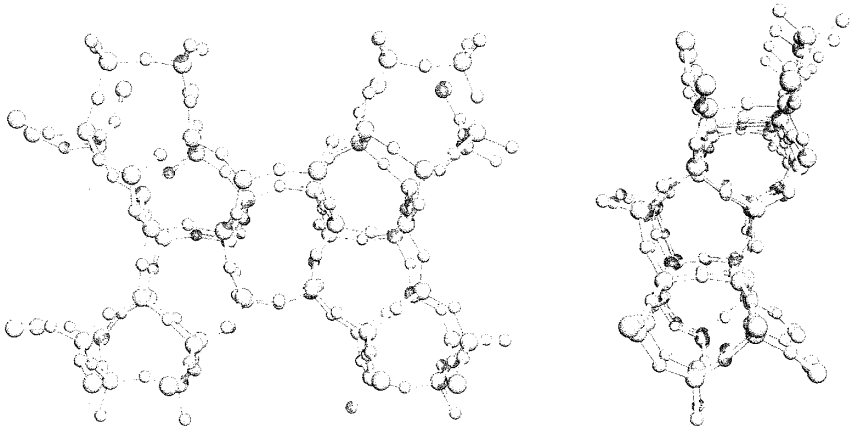
Los dióxidos de Ge, Sn y Pb son sólidos no volátiles. El dióxido de germanio se parece mucho al SiO_2 y existe en forma de cuarzo y de rutilo. Se disuelve en HCl concentrado formando $[GeCl_6]^{2-}$ y en álcalis para dar *germanatos*. Aunque estos no son tan importantes como los silicatos, debe señalarse que muchos silicatos poseen de hecho análogos de germanatos, pero hay germanatos que, hasta la fecha, no tienen silicatos homólogos (por ejemplo, el producto de la Reacción 13.59).

$$5GeO_2 + 2Li_2O \xrightarrow{\text{fundido}} Li_4[Ge_5O_{12}] \qquad (13.59)$$

Se conocen relativamente pocos germanatos con un entramado abierto (es decir, con estructuras relacionadas con las de las zeolitas), aunque esta es un área en desarrollo.[‡] Aunque Si y Ge son los dos elementos del grupo 14, los bloques de construcción de los silicatos están más restringidos que los de los germanatos. Mientras que los silicatos se componen de unidades SiO_4 tetraédricas (Figuras 13.20-13.23), el tamaño más grande del Ge le permite residir en ambientes GeO_4 (tetraédrico), GeO_5 (pirami-

[†] Las zeolitas se conocen generalmente por acrónimos que reflejan la compañía industrial o de investigación de origen, por ejemplo ZSM significa Zeolite Socony Mobil.

[‡] *Véase* por ejemplo: M. O'Keefe and O. M. Yaghi (1999) *Chemistry–A European Journal*, vol. 5, p. 2796; L. Beitone, T. Loiseau and G. Férey (2002), *Inorganic Chemistry*, vol. 41, p. 3962 y referencias citadas.



(a) (b)

Fig. 13.33 La estructura de la zeolita H-ZSM-5 ($Al_{0.08}Si_{23.92}O_{48}$) es típica de una zeolita por poseer cavidades que pueden alojar moléculas huésped. (a) y (b) muestran dos vistas perpendiculares de la red hospedadora; la estructura se determinó por difracción de rayos X del huésped de zeolita 1,4-diclorobenceno [H. van Koningsveld *et al.* (1996) *Acta Crystallogr., Sect. B*, vol. 52, p. 140]. Código de colores: (Si, Al), morado; O, rojo.

APLICACIONES

Cuadro 13.10 Arcillas de caolín, esmectita y hormita: de cerámicas a absorbentes naturales

Las arcillas cristalinas (minerales de aluminosilicato) se clasifican según su estructura. Las arcillas del grupo del *caolín* o *arcilla de porcelana* (por ejemplo, *kaolinita*, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$) poseen estructuras laminares con capas alternas de tetraedros SiO_4 y octaedros AlO_6 unidos. Las arcillas de *esmectita* (por ejemplo, *montmorillonita de sodio*, $Na[Al_5MgSi_{12}O_{30}(OH)_6]$) también tienen estructuras laminares, con cationes (por ejemplo, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) situados entre las capas de aluminosilicato. Las interacciones entre las capas son débiles y las moléculas de agua penetran fácilmente en los canales provocando la expansión de la red; el volumen de montmorillonita aumenta varias veces al absorber agua. Las arcillas de *hormita* (por ejemplo, *paligorskita*) poseen estructuras en las que las cadenas de tetraedros SiO_4 están conectadas por unidades octaédricas AlO_6 o MgO_6; estas arcillas exhiben notables propiedades adsorbentes y absorbentes.

En la industria y el comercio son comunes otros términos diferentes a la clasificación mineral. La *arcilla de bola* es un tipo de caolín especialmente adecuado para la fabricación de cerámica: en 2001, el 35% de la arcilla de bola producida en EEUU se utilizó en la fabricación de baldosas, 22% en artículos sanitarios, 14% en alfarería y cerámica diversa, 6% en material refractario, 7% en otros usos y el resto fue exportado. La caolinita (que es blanca y blanda) es de gran importancia en la industria del papel para recubrimientos y como relleno; de los 8.1 Mt producidos en EEUU en 2001, el 36% se consumió en la fabricación de papel dentro de EEUU y el 24% fue exportado para el mismo uso final. Mundialmente, se produjeron 41 Mt de arcillas tipo caolín en 2001, siendo los mayores productores EEUU, Uzbekistán y la República Checa.

Las arcillas de esmectita suelen denominarse *bentonita* y el nombre deriva de la roca en la que se encuentra la arcilla; se extrajeron 4.3 Mt de bentonita en EEUU en 2001 lo que representa el 41% de la producción mundial total. Comercialmente se utiliza el término general de *tierra de Fuller* para describir las arcillas hormita; se produjeron 2.9 Mt en 2001 en EEUU (74% de la producción mundial). Las aplicaciones de las arcillas esmectita y hormita provienen de su capacidad para absorber agua, hinchándose al hacerlo. Los fluidos para perforar se basan en el comportamiento excepcional, reversible de la montmorillonita de sodio al incorporar agua: la propiedad de *tixotropía*. En estado estático o a velocidad baja de perforación, una suspensión acuosa de la arcilla es muy viscosa debido a la absorción de agua en la red y el reajuste de las capas de aluminosilicato cargadas. A velocidad de perforación elevada, las interacciones electrostáticas entre las capas quedan destruidas y la viscosidad del fluido de perforación disminuye. Las arcillas de tierra de Fuller son absorbentes increíblemente efectivos y dos aplicaciones importantes son lechos para animales domésticos y gránulos que pueden aplicarse a pequeños vertidos de combustible (por ejemplo, en gasolineras).

[Datos estadísticos: US Geological Survey]

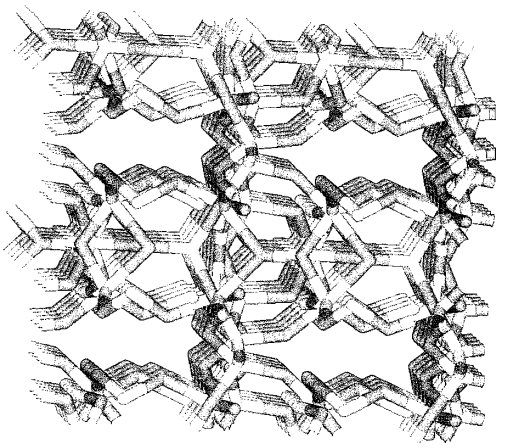


Fig. 13.24 Una representación de «barras» de parte del entramado inorgánico del germanato $[Ge_{10}O_{21}(OH)][N(CH_2CH_2NH_3)_3]$. Los cationes $[N(CH_2CH_2NH_3)_3]^{3+}$ no se muestran pero están situados en las cavidades más grandes de la red. La estructura se determinó por difracción de rayos X [L. Beitone *et al.* (2002) *Inorg. Chem.*, vol. 41, p. 3962]. Código de colores: Ge, gris; O, rojo.

dal de base cuadrada o bipiramidal trigonal) y GeO_6 (octaédrico). La Figura 13.24 muestra parte de la red tridimensional del germanato $[Ge_{10}O_{21}(OH)][N(CH_2CH_2NH_3]_3]$ que contiene átomos de Ge con coordinación 4, 5 y 6. El germanato se sintetiza por un método hidrotermal (dichos métodos se utilizan para la síntesis de germanatos y de zeolitas) utilizando la amina $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ para dirigir el montaje de la red tridimensional. En la estructura en estado sólido, la amina protonada está unida por enlaces de hidrógeno al esqueleto de germanato a través de interacciones N–H···O-.

Un método de síntesis *hidrotermal* se refiere a una reacción heterogénea llevada a cabo en un sistema cerrado en un disolvente acuoso con $T > 298$ K y $P > 1$ bar. Dichas condiciones de reacción permiten la disolución de los reactantes y el aislamiento de productos que se disuelven poco en condiciones ambientales.

El monóxido de germanio se prepara por deshidratación del hidrato amarillo obtenido por reacción de $GeCl_2$ con NH_3 acuoso o por calentamiento de $Ge(OH)_2$ obtenido a partir de $GeCl_2$ y agua. El monóxido, que es anfótero, no está tan bien caracterizado como el GeO_2 y se desproporciona a temperatura elevada (Ecuación 13.60).

$$2GeO \xrightarrow{970\ K} GeO_2 + Ge \qquad (13.60)$$

SnO_2 y PbO_2 adoptan una estructura de tipo rutilo ( ). El SnO_2 se encuentra de forma natural como casiterita pero puede prepararse fácilmente por oxidación de Sn. Por el contrario, la formación de PbO_2 requiere la acción de agentes oxidantes potentes tales como hipoclorito alcalino sobre compuestos de Pb(II). Al calentarlo, el PbO_2 se descompone en PbO pasando por una serie de otros óxidos (Ecuación 13.61). En la última etapa de la ruta, las condiciones de reacción favorecen la descom-

APLICACIONES

Cuadro 13.11 Sensores de gases

Detectar la presencia de gases tóxicos puede llevarse a cabo por medio de la espectroscopía IR, pero dicha técnica no se presta al mercado doméstico. Aprovecharse de las propiedades semiconductoras de tipo n del SnO_2 ha conducido a su uso como sensor de gases y se dispone comercialmente de sensores que detectan gases como CO, hidrocarburos o vapores de disolventes (alcoholes, cetonas, ésteres, etc.), utilizándose en la actualidad en garajes subterráneos de coches, sistemas de ventilación automáticos, alarmas contra incendios y detectores de fuga de gases. La presencia de incluso pequeñas cantidades de los gases objetivo, tiene como resultado un aumento significativo de la conductividad eléctrica del SnO_2 y este cambio se utiliza para proporcionar una medida de la concentración del gas, desencadenando una señal o alarma si se detecta un nivel umbral preestablecido. El aumento de la conductividad eléctrica se origina de la manera siguiente. La adsorción del oxígeno en una superficie de SnO_2 retira electrones de la banda de conducción. La temperatura de funcionamiento de un sensor de SnO_2 es 450-750 K y en presencia de un gas reductor como CO o un hidrocarburo, la superficie de SnO_2 pierde oxígeno y, al mismo tiempo, los electrones vuelven a la banda de conducción de todo el sólido lo que se traduce en un aumento de la conductividad eléctrica. El dopaje de SnO_2 con Pd o Pt aumenta la sensibilidad del detector.

Los sensores de estaño(IV) desempeñan un papel fundamental en el mercado comercial y pueden utilizarse para detectar todos los gases siguientes, pero otros materiales para sensores incluyen:

- ZnO, Ga_2O_3 y TiO_2/V_2O_5 para la detección de CH_4;
- La_2CuO_4, Cr_2O_3/MgO y $Bi_2Fe_4O_9$ para la detección de vapores de C_2H_5OH;
- ZnO, Ga_2O_3, ZrO_2 y WO_3 para la detección de H_2;
- ZnO, TiO_2 (dopado con Al e In) y WO_3 para NO_x;
- ZnO, Ga_2O_3, Co_3O_4 y TiO_2 (dopado con Pt) para la detección de CO;
- ZrO_2 para la detección de O_2.

Bibliografía adicional

W. Göpel and G. Reinhardt (1996) in *Sensors Update*, eds H. Baltes, W. Göpel and J. Hesse, VCH, Weinheim, vol. 1, p. 47–«Sensores de óxidos metálicos».

J. Riegel, H. Neumann and H.-W. Wiedenhmann (2002) *Solid State Ionics*, vol. 152-153, p. 783–«Sensores de gases del tubo de escape para el control de las emisiones de automóviles».

Para más información sobre semiconductores: *véanse* **Secciones 5.8** y **5.9**.

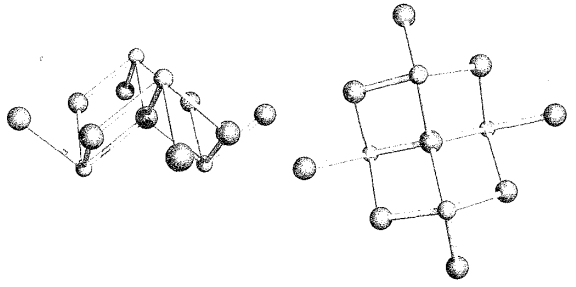


Fig. 13.25 Dos vistas (a) lateral y (b) superior de parte de una capa de la red de SnO y PbO rojo. Código de colores: Sn, Pb, marrón; O, rojo.

posición del Pb_3O_4, eliminándose el O_2 formado. Esto contrasta con las condiciones utilizadas para preparar Pb_3O_4 a partir de PbO (*véase* el final de la [illegible]).

$$PbO_2 \xrightarrow{566\ K} Pb_{12}O_{19} \xrightarrow{624\ K} Pb_{12}O_{17} \xrightarrow{647\ K} Pb_3O_4 \xrightarrow{878\ K} PbO \quad (13.61)$$

Cuando está recién preparado, el SnO_2 es soluble en muchos ácidos (Ecuación 13.62) pero exhibe comportamiento anfótero y también reacciona con álcalis; la Reacción 13.63 tiene lugar en medio fuertemente alcalino para dar un estannato.

$$SnO_2 + 6HCl \rightarrow 2[H_3O]^+ + [SnCl_6]^{2-} \quad (13.62)$$

$$SnO_2 + 2KOH + 2H_2O \rightarrow K_2[Sn(OH)_6] \quad (13.63)$$

Por el contrario, el PbO_2 muestra propiedades ácidas (pero no básicas), formando $[Pb(OH)_6]^{2-}$ al tratarlo con álcali. Pueden aislarse sales cristalinas como $K_2[Sn(OH)_6]$ y $K_2[Pb(OH)_6]$.

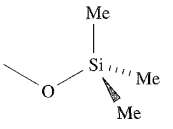
Los monóxidos SnO y PbO (forma roja, *litargirio*) poseen estructuras en capas en las cuales cada centro metálico está en el ápice de una disposición piramidal de base cuadrada (Figura 13.25). Cada centro metálico lleva un par solitario de electrones que ocupan un orbital dirigido hacia el espacio entre las capas y los efectos electrónicos contribuyen a la preferencia por esta estructura asimétrica. El litargirio es la forma más importante de PbO, pero también existe una forma amarilla. Mientras que el PbO puede prepararse calentando el metal en el aire por encima de 820 K, el SnO es sensible a la oxidación y el mejor método para prepararlo es por descomposición térmica de oxalato de estaño(II); el PbO también puede obtenerse por deshidratación de $Pb(OH)_2$. SnO y PbO son anfóteros, pero los oxoaniones formados a partir de ellos, como los del GeO, no están bien caracterizados. De los elementos del grupo 14 solo el plomo forma un estado de oxidación mixto; el Pb_3O_4 (*plomo rojo*) se obtiene calentando PbO en exceso de aire a 720-770 K y está mejor formulado como $2PbO \cdot PbO_2$. En estado sólido, hay dos ambientes para el Pb. El ácido nítrico reacciona con Pb_3O_4 (de acuerdo con la Ecuación 13.64), mientras que el tratamiento con ácido acético glacial da una mezcla de $Pb(CH_3CO_2)_2$ y $Pb(CH_3CO_2)_4$, siendo este último compuesto un importante reactivo en química orgánica; las dos sales de acetato pueden separarse por cristalización.

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 \rightarrow PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O \quad (13.64)$$

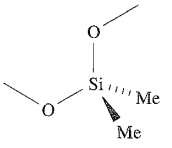
13.10 Siliconas

Aunque las siliconas son compuestos organometálicos, se describen adecuadamente en este capítulo por su similitud estructural con los silicatos. La hidrólisis de Me_nSiCl_{4-n} ($n = 1 - 3$) podría esperarse que diera los derivados $Me_nSi(OH)_{4-n}$ ($n = 1 - 3$). Por analogía con los análogos de carbono, sería de esperar que Me_3SiOH fuese estable (excepto en relación a la deshidratación a temperaturas elevadas), pero $Me_2Si(OH)_2$ y $MeSi(OH)_3$ experimentan deshidratación a $Me_2Si{=}O$ y $MeSiO_2H$, respectivamente. Sin embargo, al comienzo de la Sección 13.9, indicamos que un enlace Si=O está menos favorecido energéticamente que dos enlaces Si–O. En consecuencia, la hidrólisis de Me_nSiCl_{4-n} ($n = 1 - 3$) da *siliconas* que son oligómeros (por ejemplo Reacción 13.65) que contienen los grupos tetraédricos **13.19**-**13.21** en los cuales cada átomo de O representa parte de un puente Si–O–Si. Los dioles pueden condensar para dar cadenas (**13.22**) o anillos (**13.23**). La hidrólisis de $MeSiCl_3$ produce un polímero entrecruzado.

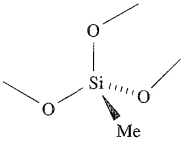
$$2Me_3SiOH \rightarrow Me_3SiOSiMe_3 + H_2O \quad (13.65)$$



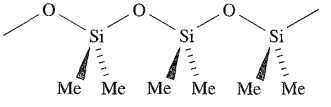
(13.19)



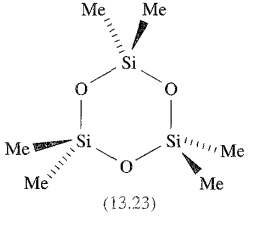
(13.20)



(13.21)



(13.22)



(13.23)

Los polímeros de silicona tienen una diversidad de estructuras y aplicaciones (*véase* [illegible]) y, en su fabricación, el control de la polimerización es esencial. Los cloruros de metilsilicona son hidrolizados conjuntamente o los productos iniciales de la hidrólisis son equilibrados calentando con H_2SO_4 que cataliza la

APLICACIONES

Cuadro 13.12 Diversas aplicaciones de las siliconas

Los productos de silicona desempeñan muchos papeles comercialmente. Por un lado, son ingredientes cruciales en productos para el cuidado personal: las siliconas son componentes de champús y acondicionadores que mejoran la suavidad del cabello y también se utilizan en espumas para el afeitado, dentífricos, desodorantes, cosméticos, geles para el peinado y aceites de baño. Al otro lado del espectro, las siliconas tienen diferentes aplicaciones en grasas de silicona, selladores, barnices, materiales impermeabilizantes, cauchos sintéticos y fluidos hidráulicos. Las siliconas suelen ser aceites viscosos inmiscibles en agua pero, para su uso en champús, las siliconas pueden dispersarse en agua para dar emulsiones.

Las siliconas tienen una amplia variedad de ventajosas propiedades químicas y físicas. Por ejemplo, son resistentes al ataque de ácidos y bases, no son fácilmente combustibles y permanecen inalteradas al ser expuestas a la radiación UV.

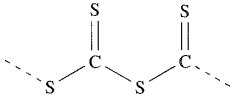
conversión de los oligómeros cíclicos a polímeros de cadena, ocasionando la redistribución de los grupos $OSiMe_3$ terminales. Por ejemplo, el equilibrio de $HOSiMe_2(OSiMe_2)_nOSiMe_2OH$ con $Me_3SiOSiMe_3$ conduce al polímero $Me_3Si(OSiMe_2)_nOSiMe_3$. El entrecruzamiento, logrado por hidrólisis conjunta de Me_2SiCl_2 y $MeSiCl_3$ lleva, después de calentar a 520 K, a resinas de silicona duras e inertes; adaptando el producto para que posea un menor grado de entrecruzamiento, da como resultado la formación de gomas de silicona.

13.11 Sulfuros

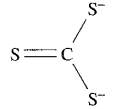
Los disulfuros de C, Si, Ge y Sn muestran la gradación en sus propiedades que se esperaría que acompañasen al carácter progresivamente más metálico de los elementos. Se dan propiedades relacionadas de estos sulfuros en la Tabla 13.6. El plomo(IV) es un oxidante demasiado fuerte para coexistir con S^{2-} y el PbS_2 no se conoce.

El disulfuro de carbono se prepara calentando carbón con azufre a 1200 K o haciendo pasar CH_4 y vapor de azufre sobre Al_2O_3 a 950 K. Es muy tóxico (por inhalación y absorción a través de la piel) y extremadamente inflamable, pero es un disolvente excelente que se utiliza en la producción de rayón y celofán. El disulfuro de carbono es insoluble en agua pero es, por un margen muy estrecho, termodinámicamente inestable con respecto a la hidrólisis a CO_2 y H_2S. Sin embargo, esta reacción tiene una barrera cinética elevada y es muy lenta. A diferencia de CO_2, CS_2 polimeriza a presión elevada para dar un sólido negro con la estructura **13.24**. Cuando se agita con disoluciones de sulfuros metálicos del grupo 1, el CS_2 se disuelve rápidamente para dar tritiocarbonatos, M_2CS_3, que contienen el ion $[CS_3]^{2-}$ **13.25**, el análogo de azufre de $[CO_3]^{2-}$. Las sales se aíslan con facilidad, por ejemplo Na_2CS_3 forma agujas amarillas (pf 353 K). El ácido libre H_2CS_3 se separa como un aceite al tratar las sales con ácido clorhídrico (Ecuación 13.66) y se comporta como un ácido débil en disolución acuosa: $pK_a(1) = 2.68$, $pK_a(2) = 8.18$.

$$BaCS_3 + 2HCl \xrightarrow{273\ K} BaCl_2 + H_2CS_3 \qquad (13.66)$$



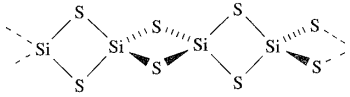
(13.24)



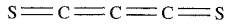
(13.25)

La acción de una descarga eléctrica sobre CS_2 tiene como resultado la formación de C_3S_2, **13.26** (compárese con **13.16**), un lí-

Tabla 13.6 Propiedades seleccionadas de ES_2 (E=C, Si, Ge, Sn).

Propiedad	CS_2	SiS_2	GeS_2	SnS_2
Punto de fusión/K	162	1363 (sublima)	870 (sublima)	873 (desc.)
Punto de ebullición/K	319	—	—	—
Aspecto a 298 K	Líquido volátil, olor repugnante	Cristales blancos semejantes a agujas	Polvo blanco o cristales	Cristales amarillo dorado
Estructura a 298 K	Molécula lineal S=C=S	Estado sólido, cadena‡ 	Red tridimensional con Ge_3S_3 y anillos más grandes con vértices compartidos‡	Red tipo CdI_2 (*véase*)

‡A presión y temperatura elevadas, SiS_2 y GeS_2 adoptan un red de β-cristobalita (*véase*).



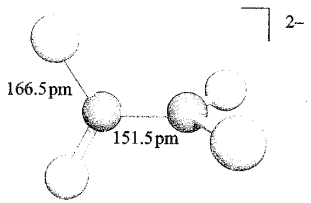
(13.26)

quido rojo que descompone a temperatura ambiente, produciendo un polímero negro $(C_3S_2)_x$. Al calentarlo, C_3S_2 explota. A diferencia del CO, el CS es una especie radical de vida corta que descompone a 113 K; ha sido, sin embargo, observada en la alta atmósfera.

Se conocen varias sales del anión $[C_2S_4]^{2-}$ (preparado, por ejemplo, según la Reacción 13.67), aunque el ácido libre (un análogo del ácido oxálico) no ha sido aislado.

$$[CH_3CS_2]^- + 2[S_x]^{2-} \rightarrow [C_2S_4]^{2-} + [HS]^- + H_2S + [S_{2x-4}]^{2-} \qquad (13.67)$$

En $[Et_4N]_2[C_2S_4]$, el anión tiene simetría D_{2d}, es decir, los ángulos diedros entre los planos que contienen las dos unidades CS_2 es de 90° (estructura **13.27**), mientras que en $[Ph_4P]_2[C_2S_4]\cdot 6H_2O$ este ángulo es de 79.5°. Es interesante comparar estos datos estructurales con los de las sales del ion oxalato relacionado $[C_2O_4]^{2-}$. La estructura en estado sólido de los oxalatos de metales alcalinos anhidros responde a un aumento en el tamaño del ion metálico. En $Li_2C_2O_4$, $Na_2C_2O_4$, $K_2C_2O_4$ y en un polimorfo de $Rb_2C_2O_4$, el ion $[C_2O_4]^{2-}$ es plano. En el segundo polimorfo de $Rb_2C_2O_4$ y en $Cs_2C_2O_4$, el ion $[C_2O_4]^{2-}$ adopta una conformación alternada (como en **13.27**). Las sales de oxalato en general suelen exhibir aniones planos en estado sólido. La longitud del enlace C–C (157 pm) está de acuerdo con un enlace sencillo e indica que la estructura plana no es consecuencia de la deslocalización π sino que, en vez de eso, es el resultado de interacciones intermoleculares en la red cristalina.



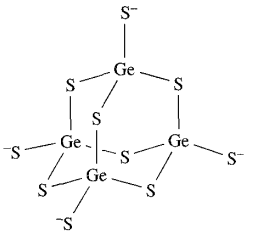
(13.27)

El disulfuro de silicio se prepara calentando Si en vapor de azufre. Ni la estructura de este compuesto (Tabla 13.6) ni la química del SiS_2 muestran un paralelismo con SiO_2; el SiS_2 se hidroliza instantáneamente (Ecuación 13.68).

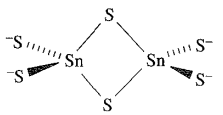
$$SiS_2 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2S \qquad (13.68)$$

Los disulfuros de Ge y Sn (Tabla 13.6) precipitan al pasar H_2S a través de disoluciones ácidas de compuestos de Ge(IV) y Sn(IV). Algunos sulfuros tienen estructuras clúster, por ejemplo $[Ge_4S_{10}]^{4-}$ (**13.28**), preparado por la Reacción 13.69.

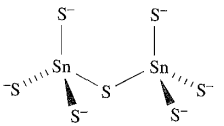
$$4GeS_2 + 2S^{2-} \xrightarrow{\text{Disolución acuosa en presencia de } Cs^+} [Ge_4S_{10}]^{4-} \qquad (13.69)$$



(13.28)



(13.29)



(13.30)

El estaño(IV) forma varios tioestanatos que contienen aniones discretos, por ejemplo Na_4SnS_4 contiene el ion tetraédrico $[SnS_4]^{4-}$ y $Na_4Sn_2S_6$ y $Na_6Sn_2S_7$ contienen los aniones **13.29** y **13.30**, respectivamente.

Los monosulfuros de Ge, Sn y Pb se obtienen todos por precipitación en medio acuoso. Tanto GeS como SnS cristalizan con estructuras en capas similares a la del fósforo negro (*véase*). El sulfuro de plomo(II) se encuentra en la naturaleza como galena y adopta una red de NaCl. Su formación como un precipitado negro ($K_{ps} \approx 10^{-30}$) se observa en el ensayo cualitativo del H_2S (Ecuación 13.70). El color y la poca solubilidad del PbS sugieren que no es un compuesto totalmente iónico.

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S \rightarrow \quad PbS \quad + 2HNO_3 \qquad (13.70)$$

El PbS puro es un semiconductor de tipo p cuando es rico en S y de tipo n cuando es rico en Pb (la naturaleza no estequiométrica de los sólidos se discute en la). Exhibe *fotoconductividad* y tiene aplicaciones en células fotoconductoras, transistores y medidores de exposición fotográfica.

Si un material es *fotoconductor*, absorbe luz con el resultado de que los electrones de la banda de valencia son excitados a la banda de conducción; así, la conductividad eléctrica aumenta al exponerlo a la luz.

Ejemplo resuelto 13.7 Sulfuros de estaño y plomo

Calcular la solubilidad del PbS dado que $K_{ps} = 10^{-30}$. ¿Es la respuesta consistente con el hecho de que el PbS aparece como un precipitado en la Reacción 13.70?

K_{ps} se refiere al equilibrio:

$$PbS(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$

$$K_{ps} = 10^{-30} = \frac{[Pb^{2+}][S^{2-}]}{[PbS]} = [Pb^{2+}][S^{2-}]$$

$$[Pb^{2+}] = [S^{2-}]$$

Por lo tanto, sustituyendo K_{ps} en la ecuación se obtiene:

$$[Pb^{2+}]^2 = 10^{-30}$$

$$[Pb^{2+}] = 10^{-15} \text{ mol dm}^{-3}$$

Así, la solubilidad extremadamente baja del PbS significa éste va a aparecer como un precipitado en la Reacción 13.70.

Ejercicios de autoevaluación

1. Describir el ambiente de coordinación de cada ion Pb^{2+} y S^{2-} en la galena.
[*Respuesta* estructura de NaCl; *véase* Figura 5.15]
2. La solubilidad del SnS en agua es 10^{-13} mol dm^{-3}. Calcular el valor de K_{ps}. [*Respuesta* 10^{-6}]
3. El PbS deficiente en plomo y rico en plomo es un semiconductor de tipo p y de tipo n, respectivamente. Explicar la diferencia entre estos dos tipos de semiconductores.
[*Respuesta véase* Figura 5.13 y la discusión que la acompaña]

13.12 Cianógeno, nitruro de silicio y nitruro de estaño

Al tratar de enlaces formados entre los elementos del grupo 14 y el nitrógeno, surgen dos compuestos de especial importancia: el cianógeno, C_2N_2 y el nitruro de silicio. El nitruro de estaño(IV) se ha preparado recientemente.

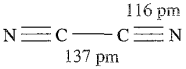
Cianógeno y sus derivados

El radical $CN^{\cdot}$ es un *pseudohalógeno*, es decir, su química se parece a la de un átomo de halógeno, X; forma C_2N_2, HCN y $[CN]^-$, análogos de X_2, HX y X^-. Aunque C_2N_2 y HCN son termodinámicamente inestables con respecto a la descomposición en sus elementos, a la hidrólisis en H_2O y a la oxidación con O_2, dichas especies y $[CN]^-$ son lo suficientemente estables *cinéticamente* como para ser especies bien establecidas y muy estudiadas.

El cianógeno, C_2N_2, es un gas tóxico y muy inflamable (PF 245 K, PE 252 K) que es propenso a reaccionar explosivamente con algunos agentes oxidantes fuertes. Aunque ΔH_f° (C_2N_2, 298 K) = +297 kJ mol^{-1}, el C_2N_2 puro puede guardarse durante un tiempo prolongado sin que haya descomposición. Las Reacciones 13.71 y 13.72 dan dos síntesis del C_2N_2; la Reacción 13.72 pone de manifiesto la naturaleza semejante a pseudohaluro de $[CN]^-$ que es oxidado por Cu(II) de manera análoga a la oxidación de I^- a I_2. El cianógeno se fabrica por oxidación con aire de HCN sobre un catalizador de plata.

$$Hg(CN)_2 + HgCl_2 \xrightarrow{570\ K} C_2N_2 + Hg_2Cl_2 \qquad (13.71)$$

$$2CuSO_4 + 4NaCN \xrightarrow[\text{acuosa, } \Delta]{\text{disolución}} C_2N_2 + 2CuCN + 2Na_2SO_4 \qquad (13.72)$$

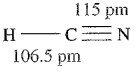


(13.21)

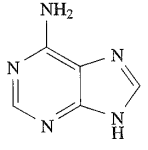
El cianógeno tiene la estructura lineal **13.31** y la distancia corta C-C indica una deslocalización de electrones considerable. Se quema en el aire con una llama muy caliente, violeta (Ecuación 13.73) y se asemeja a los halógenos en que se hidroliza en álcali (Ecuación 13.74) y experimenta disociación térmica a $CN^{\cdot}$ a temperatura elevada.

$$C_2N_2 + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + N_2 \qquad (13.73)$$

$$C_2N_2 + 2[OH]^- \rightarrow [OCN]^- + [CN]^- + H_2O \qquad (13.74)$$



(13.32)



(13.33)

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 13.13 Cianuro de hidrógeno en materia vegetal

Varias plantas y sus frutos, por ejemplo la almendra del hueso de albaricoque y ciruela, las semillas de uva y manzana, son fuentes naturales de HCN. El origen del HCN es un cianoglucósido, la *amigdalina* (un derivado de carbohidrato) presente en los huesos y semillas de los frutos; la hidrólisis de la amigdalina libera HCN. La mandioca es un importante cultivo de raíz que se cultiva en regiones tropicales como fuente de almidón y se utiliza, por ejemplo, para la producción de tapioca. Las plantas de mandioca pueden ser de variedad dulce o amarga; la mandioca amarga contiene cantidades mayores de cianoglucósidos que liberan HCN cuando las raíces se trituran o mastican. Para hacer la raíz segura como alimento, la mandioca amarga debe ser sometida a un tratamiento cuidadoso de rallado, presión y calor. Un efecto lateral beneficioso es la defensa natural que tiene la mandioca, por ejemplo, frente a las plagas de insectos.

El cianuro de hidrógeno, HCN, **13.32**, es un líquido volátil, incoloro, extremadamente tóxico e inflamable (pf 260 K, pe 299 K) con una elevada constante dieléctrica debida a puentes de hidrógeno fuertes; tiene un olor característico a almendras amargas. El líquido puro polimeriza a $HC(NH_2)(CN)_2$ y $(H_2N)(NC)C{=}C(CN)(NH_2)$ mezclados con polímeros de masa molecular más elevada y, en ausencia de un estabilizador como H_3PO_4, la polimerización puede ser explosiva. En presencia de trazas de H_2O y NH_3, el HCN forma adenina, **13.33**, y por reducción da $MeNH_2$. Se cree que el HCN era una de las moléculas pequeñas en la primitiva atmósfera de la Tierra y que jugó un importante papel en la formación de muchos compuestos biológicamente importantes. El cianuro de hidrógeno se prepara en pequeña escala añadiendo ácido al NaCN y, a escala industrial, por las Reacciones 13.75 y 13.76.

$$2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 \xrightarrow[1250\text{-}1550\ K,\ 2\ bar]{Pt,\ Rh.} 2HCN + 6H_2O \qquad (13.75)$$

$$CH_4 + NH_3 \xrightarrow{Pt,\ 1450\text{-}1550\ K} HCN + 3H_2 \qquad (13.76)$$

Muchas síntesis orgánicas suponen HCN y es de una gran importancia industrial; una gran parte va a la producción de 1,4-dicianobutano (adiponitrilo) para la fabricación del nailon y de cianoetileno (acrilonitrilo) para la producción de fibras acrílicas.

En disolución acuosa el HCN se comporta como un ácido débil ($pK_a = 9.31$) y se hidroliza lentamente (Ecuación 13.77). Un nombre más antiguo para el ácido hidrociánico es el de ácido prúsico.

$$HCN + 2H_2O \rightarrow [NH_4]^+ + [HCO_2]^- \qquad (13.77)$$

$$2HCN + Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{disolución acuosa}} 2NaCN + H_2O + CO_2 \qquad (13.78)$$

La neutralización de HCN acuoso con Na_2CO_3, $NaHCO_3$ o $Na[HCO_2]$ genera NaCN, la sal más importante del ácido. Se prepara por la Reacción 13.78 y tiene un uso generalizado en química orgánica (por ejemplo en la formación de enlaces C–C); también se utiliza en la extracción de Ag y Au. (Para una discusión sobre la extracción de Ag y Au y el tratamiento de residuos de $[CN]^-$, *véase* y). A 298 K, NaCN y KCN adoptan la red de NaCl, en la que cada ion $[CN]^-$ rota libremente (o tiene orientaciones al azar) alrededor de un punto fijo de la red y tiene un radio iónico efectivo de $\approx$190 pm. A temperaturas más bajas, tienen lugar transiciones a estructuras de simetría más baja, por ejemplo NaCN experimenta una transición de cúbica a hexagonal por debajo de 283 K. Los cristales de NaCN y KCN son delicuescentes y ambas sales son solubles en agua y son muy tóxicas. La fusión de KCN y azufre da tiocianato de potasio, KSCN.

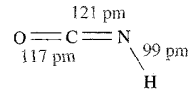
Los oxidantes suaves convierten $[CN]^-$ en cianógeno (Ecuación 13.72) pero con oxidantes más fuertes como PbO o $[MnO_4]^-$ *neutro*, se forma el ion cianato, **13.34** (Reacción 13.79). El cianato de potasio revierte a cianuro al calentar (Ecuación 13.80).

$$PbO + KCN \rightarrow Pb + K[OCN] \qquad (13.79)$$

$$2K[OCN] \xrightarrow{\Delta} 2KCN + O_2 \qquad (13.80)$$

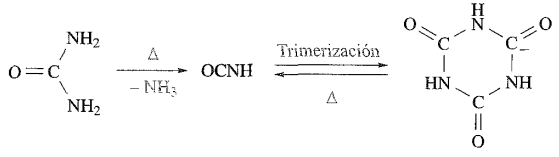
$$O{=}C{=}N^- \longleftrightarrow {}^-O{-}C{\equiv}N$$

(13.34)



(13.35)

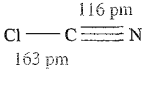
Dos ácidos pueden derivarse de **13.34**: HOCN (ácido ciánico o cianato de hidrógeno) y HNCO (ácido isociánico, **13.35**). Se ha demostrado que HOCN y HNCO no están en equilibrio entre sí. El ácido isociánico ($pK_a = 3.66$) se obtiene por calentamiento de urea (Ecuación 13.81) pero trimeriza rápidamente, aunque al calentar el trímero se regenera el monómero.



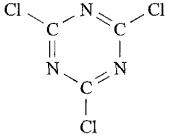
(13.81)

El ion fulminato, $[CNO]^-$, es un isómero del ion cianato. Las sales de fulminato pueden reducirse a cianuros pero no pueden preparare por oxidación de ellos. El ácido libre polimeriza con facilidad pero es estable durante periodos cortos de tiempo en Et_2O a baja temperatura. Los fulminatos metálicos son muy explosivos; el fulminato de mercurio(II) puede prepararse mediante la Reacción 13.82 y es un detonador peligroso.

$$2Na[CH_2NO_2] + HgCl_2 \rightarrow Hg(CNO)_2 + 2H_2O + 2NaCl \qquad (13.82)$$



(13.36)



(13.37)

El cloruro de cianógeno, **13.36** (pf 266 K, pe 286 K), se prepara por reacción de Cl_2 con NaCN o HCN y trimeriza fácilmente a **13.37**, lo que tiene aplicación en la fabricación de colorantes y herbicidas.

Nitruro de silicio

Las extensas aplicaciones del nitruro de silicio, Si_3N_4, como material cerámico y refractario y en forma de pelos (*véase*

) justifican que se incluya aquí. Es un polvo amorfo de color blanco químicamente inerte que puede formarse por la Reacción 13.83 o combinando Si y N_2 por encima de 1650 K.

$$SiCl_4 + 4NH_3 \xrightarrow{-4HCl} Si(NH_2)_4 \xrightarrow{\Delta} Si(NH)_2 \xrightarrow{\Delta} Si_3N_4 \quad (13.83)$$

Los dos principales polimorfos, α- y β-Si_3N_4, poseen redes de cadena infinita similares en las cuales Si y N están en un ambiente tetraédrico y aproximadamente trigonal plano, respectivamente. Recientemente, se ha obtenido un polimorfo más denso y más duro, γ-Si_3N_4, por fabricación a presión y temperatura elevadas (15 GPa, >2000 K). Este polimorfo tiene estructura de espinela (*véase*): los átomos de N forman una estructura de empaquetamiento cúbico compacto en la cual las dos terceras partes de los átomos de Si ocupan huecos octaédricos y una tercera parte ocupa huecos tetraédricos. Las espinelas de óxido que vimos en el Cuadro 12.6 contenían iones metálicos en estados de oxidación +2 y +3, es decir, $(A^{II})(B^{III})_2O_4$. En γ-Si_3N_4, todos los átomos de Si están en un único estado de oxidación (+4). Otro material refractario nuevo es Si_2N_2O, hecho de Si y SiO_2 en atmósfera de N_2/Ar a 1700 K; posee redes hexagonales arrugadas de átomos de Si y N alternos en las que las láminas están unidas por enlaces Si–O–Si.

Nitruro de estaño(IV)

El nitruro de estaño(IV), Sn_3N_4, se aisló por primera vez en 1999 a partir de la reacción de SnI_4 con KNH_2 en NH_3 líquido a 243 K seguido de templado del producto sólido a 573 K. El Sn_3N_4 adopta una estructura tipo espinela relacionada con la de γ-Si_3N_4 descrita anteriormente. El nitruro de estaño(IV) es la primera espinela nitruro estable en condiciones ambientales.

13.13 Química en disolución acuosa y sales de oxoácidos de germanio, estaño y plomo

Cuando se disuelve GeO_2 en disolución acuosa básica, la especie formada en disolución es $[Ge(OH)_6]^{2-}$. Con ácido clorhídrico, el GeO_2 forma $[GeCl_6]^{2-}$. Aunque GeO_2 es reducido por el H_3PO_2 en disolución acuosa de HCl y forma $Ge(OH)_2$ insoluble cuando aumenta el pH de la disolución, es posible retener Ge(II) en disolución acuosa en condiciones controladas. Así, las disoluciones acuosas de HCl 6 M que contienen 0.2-0.4 mol dm^{-3} de Ge(II) generado *in situ* (Ecuación 13.84) son estables durante varias semanas.

$$Ge^{IV} + H_2O + H_3PO_2 \rightarrow H_3PO_3 + Ge^{II} + 2H^+ \quad (13.84)$$

La Tabla 13.1 da los potenciales de reducción estándar para los pares M^{4+}/M^{2+} y M^{2+}/M (M = Sn, Pb). El valor de $E^\circ(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = +0.15$ V muestra que las sales de Sn(II) en disolución acuosa son oxidadas fácilmente por el O_2. Además, la hidrólisis de Sn^{2+} a especies como $[Sn_2O(OH)_4]^{2-}$ y $[Sn_3(OH)_4]^{2+}$ es extensa. Las disoluciones acuosas de las sales de Sn(II) están por tanto normalmente acidificadas y es probable que haya iones complejos, por ejemplo si $SnCl_2$ se disuelve en ácido clorhídrico diluido, se forma $[SnCl_3]^-$. En disoluciones alcalinas, la especie dominante es $[Sn(OH)_3]^-$. La hidrólisis extensiva de especies de Sn(IV) en disolución acuosa también tiene lugar a menos que haya suficiente ácido para complejar el Sn(IV); de esta manera, en HCl acuoso, el Sn(IV) está presente como $[SnCl_6]^{2-}$. En disolución alcalina a pH elevado, $[Sn(OH)_6]^{2-}$ es la especie principal y pueden aislarse sales de este ion octaédrico, por ejemplo $K_2[Sn(OH)_6]$.

En comparación con sus análogos de Sn(II), las sales de Pb(II) son mucho más estables en disolución acuosa con respecto a la hidrólisis y la oxidación. Las oxosales *solubles* más importantes son $Pb(NO_3)_2$ y $Pb(CH_3CO_2)_2$. El hecho de que muchas sales de Pb(II) insolubles en agua se disuelvan en una mezcla de $[NH_4][CH_3CO_2]$ y CH_3CO_2H revela que el Pb(II) forma complejos fuertes con el acetato. La mayor parte de las oxosales de Pb(II) son, como los haluros, moderadamente solubles en agua; el $PbSO_4$ ($K_{ps} = 1.8 \times 10^{-8}$) se disuelve en H_2SO_4 concentrado.

El ion Pb^{4+} no existe en disolución acuosa y el valor de $E^\circ(Pb^{4+}/Pb^{2+})$ dado en la Tabla 13.1 es para la Semirreacción 13.85 que forma parte de la conocida batería de plomo-ácido (*véanse* y). Para la Semirreacción 13.85, el hecho de que el potencial de semicélula dependa de $[H^+]$ elevado a la cuarta potencia explica inmediatamente por qué la estabilidad relativa de Pb(II) y Pb(IV) depende del pH de la disolución (*véase*).

$$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$$
$$E^\circ = +1.45 \text{ V} \quad (13.85)$$

Así, por ejemplo, el PbO_2 oxida HCl concentrado a Cl_2, pero el Cl_2 oxida Pb(II) en disolución alcalina a PbO_2. Hay que señalar que, termodinámicamente, PbO_2 debería oxidar el agua a pH = 0 y la utilidad de la batería de plomo-ácido depende de que haya un elevado sobrepotencial para la evolución de O_2.

Pueden obtenerse cristales amarillos de $Pb(SO_4)_2$ por electrólisis de H_2SO_4 bastante concentrado utilizando un ánodo de Pb; sin embargo, en agua fría, se hidroliza a PbO_2 como el acetato de Pb(IV) y $[NH_4]_2[PbCl_6]$ (*véase*). El ion complejo $[Pb(OH)_6]^{2-}$ se forma cuando PbO_2 se disuelve en disolución concentrada de KOH, pero al diluir la disolución el PbO_2 vuelve a precipitar.

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ❑ catenación
- ❑ metaestable
- ❑ ion de Zintl
- ❑ pirofórico
- ❑ piezoeléctrico
- ❑ hidrotermal
- ❑ fotoconductor

Bibliografía adicional

Carbono: fullerenos y nanotubos

J. D. Crane and H. W. Kroto (1994) «Carbono: Fullerenos» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 2, p. 531.

R. C. Haddon, ed. (2002) *Accounts of Chemical Research*, vol. 35, issue 12 – «Nanotubos de carbono (un número especial de la revista que cubre diferentes aspectos del tema).

Th. Henning and F. Salama (1998) *Science*, vol. 282, p. 2204 – «El carbono en el universo».

A. Hirsch (1994) *The Chemistry of the Fullerences*, Thieme, Stuttgart.

H. W. Kroto (1992) *Angewandte Chemie, International Edition in English*, vol. 31, p. 111 – «C_{60}: Buckminsterfullereno, la esfera celeste que cayó a la tierra».

C. A. Reed and R. D. Bolskov (2000) *Chemical Reviews*, vol. 100, p. 1075 – «Aniones fulleruro y cationes fullerenio».

J. L. Segura and N. Martín (2000) *Chemical Society Reviews*, vol. 29, p. 13 – «Dímeros Fullereno[60]».

C. Thilgen, A. Herrmann and F. Diederich (1997) *Angewandte Chemie, International Edition in English*, vol. 36, p. 2268 – «La química covalente de los fullerenos superiores: C_{70} y más allá».

Silicatos y zeolitas

P. M. Price, J. H. Clark and D. J. Macquarrie (2000) *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, p. 101 – Una revisión titulada: «Sílices modificadas para una tecnología limpia».

J. M. Thomas (1990) *Philosopical Transactions of the Royal Society*, vol. A333, p. 173 – Una conferencia bakeriana, bien ilustrada que contiene una descripción general de las zeolitas y sus aplicaciones.

A. F. Wells (1984) *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn, Clarendon Press, Oxford – El Capítulo 23 contiene una explicación completa de las estructuras de los silicatos.

Otros temas

J. D. Corbett (2000) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 39, p. 671 – «Clusters polianiónicos y redes de los primeros metales de elementos p en estado sólido: al otro lado de la frontera Zintl».

P. Ettmayer and W. Lengauer (1994) «Carburos: química en estado sólido de los metales de transición» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 2, p. 519.

M. J. Hynes and B. Jonson (1997) *Chemical Society Reviews*, vol. 26, p. 133 – «Plomo, vidrio y el medio ambiente».

P. Jutzi (2000) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 39, p. 3797 – «Sistemas estables con un enlace triple con silicio o sus homólogos: otro reto».

S. M. Kauzlarich, ed. (1996) *Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions: Selected Topics and Recent Advances*, Wiley, New York.

K. Kobayashi and S. Nagase (1997) *Organometallics*, vol. 16, p. 2489 – «Enlaces triples silicio-silicio: ¿hacen los sustituyentes que los disilinos sean accesibles sintéticamente?»

N. O. J. Malcolm, R. J. Gillespie and P. L. A. Popelier (2002) *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, p. 3333 – «Un estudio topológico de los enlaces múltiples homonucleares entre elementos del grupo 14».

R. Okazaki and R. West (1996) *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 39, p. 231 – «Química de los disilenos estables».

S. T. Oyama (1996) *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Kluwer, Dordrecht.

A. Sekiguchi and H. Sakurai (1995) *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 37, p. 1 – «Compuestos jaula y clúster de silicio, germanio y estaño».

W. Schnick (1999) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 38, p. 3309 – «Las primeras espinelas nitruro – Nuevos enfoques sintéticos a los nitruros binarios del grupo 14».

P. J. Smith, ed. (1998) *Chemistry of Tin*, 2nd edn, Blackie, London.

Véase también

Problemas

13.1 (a) Escribir, por orden, el nombre y símbolo de los elementos del grupo 14; comprobar la respuesta consultando la primera página de este capítulo. (b) Clasificar los elementos según comportamiento metálico, semimetálico o no metálico. (c) Dar una notación *general* que muestre la configuración electrónica en el estado fundamental de cada elemento.

13.2 Comentar la tendencia en los valores de (a) punto de fusión, (b) ΔH°_{atom} (298 K) y (c) ΔH°_{fus} (pf) para los elementos al bajar en el grupo 14.

13.3 Decir cómo explica la estructura del grafito (a) su uso como lubricante, (b) el diseño de electrodos de grafito y (c) el hecho de que el diamante es el alótropo más estable a presiones muy elevadas.

13.4 La Figura 13.9 muestra una celda unidad de K_3C_{60}. A partir de la información estructural dada, confirmar la estequiometría de este fulleruro.

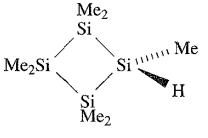
13.5 Dar cuatro ejemplos de reacciones del C_{60} que estén de acuerdo con la presencia de carácter de enlace C=C.

13.6 Comentar cada una de las siguientes observaciones.

(a) Los carburos Mg_2C_3 y CaC_2 liberan propino y acetileno respectivamente al tratarlos con agua, la reacción entre ThC_2 y el agua produce mezclas compuestas principalmente de C_2H_2, C_2H_6 y H_2, pero no ocurre ninguna reacción cuando se añade agua al TiC.

(b) Mg_2Si reacciona con $[NH_4]Br$ en NH_3 líquido para dar silano.

(c) El compuesto **13.38** se hidroliza en álcali acuoso a la misma velocidad que el correspondiente compuesto Si–D.



(13.38)

13.7 (a) Sugerir por qué el esqueleto NSi_3 en $N(SiMe_3)_3$ es plano. (b) Sugerir razones por las cuales, a 298 K, CO_2 y SiO_2 no son isoestructurales.

13.8 Predecir la forma de las siguientes moléculas o iones: (a) ClCN; (b) OCS; (c) $[SiH_3]^-$; (d) $[SnCl_5]^-$; (e) Si_2OCl_6; (f) $[Ge(C_2O_4)_3]^{2-}$; (g) $[PbCl_6]^{2-}$; (h) $[SnS_4]^{4-}$.

13.9 La estructura observada de $[Sn_9Tl]^{3-}$ es un antiprisma cuadrado con dos topes. (a) Confirmar que concuerda con las reglas de Wade. (b) ¿Cuántos isómeros (reteniendo el núcleo de antiprisma cuadrado con dos topes) de $[Sn_9Tl]^{3-}$ son posibles?

13.10 Comparar y contrastar la estructura y la química de los hidruros de los elementos del grupo 14 y dar ejemplos representativos para ilustrar las diferencias estructurales y químicas entre BH_3 y CH_4 y entre AlH_3 y SiH_4.

13.11 Escribir ecuaciones para: (a) la hidrólisis de $GeCl_4$; (b) la reacción de $SiCl_4$ con NaOH acuoso; (c) la reacción 1 : 1 de CsF con GeF_2; (d) la hidrólisis de SiH_3Cl; (e) la hidrólisis de SiF_4; (f) la reacción 2 : 1 de $[Bu_4P]Cl$ con $SnCl_4$. Sugerir en cada caso la estructura del producto que contiene el elemento del grupo 14.

13.12 Razonar las siguientes multiplicidades de las señales en los espectros ^{119}Sn-RMN de algunos haloaniones y, donde sea posible, utilizar los datos para distinguir entre los isómeros geométricos [^{19}F 100% $I = \frac{1}{2}$]: (a) $[SnCl_5F]^{2-}$ doblete; (b) $[SnCl_4F_2]^{2-}$ isómero A, triplete; isómero B, triplete; (c) $[SnCl_3F_3]^{2-}$ isómero A, doblete de tripletes; isómero B, cuadruplete; (d) $[SnCl_2F_4]^{2-}$ isómero A, quintuplete; isómero B, triplete de tripletes; (e) $[SnClF_5]^{2-}$ doblete de quintupletes; (f) $[SnF_6]^{2-}$ septuplete.

13.13 Decir qué es de esperar que se forme cuando:
(a) se calienta Sn con NaOH acuoso concentrado;
(b) se pasa SO_2 sobre PbO_2;
(c) se agita CS_2 con NaOH acuoso;
(d) se hidroliza SiH_2Cl_2 con agua;
(e) reaccionan cuatro equivalentes molares de $ClCH_2SiCl_3$ con tres equivalentes de $Li[AlH_4]$ en disolución de Et_2O.

13.14 Sugerir un método para estimar cada una de las siguientes cantidades:
(a) ΔH_r^o para la conversión:
GeO_2(cuarzo) → GeO_2(rutilo);
(b) la electronegatividad de Pauling, χ^P, de Si;
(c) la pureza de una muestra de $Pb(MeCO_2)_4$ preparado en un experimento de laboratorio.

13.15 Consultando la Figura 7.6, deducir si el carbono podría utilizarse para extraer Sn de SnO_2 a (a) 500 K; (b) 750 K; (c) 1000 K. Justificar la respuesta.

13.16 Comentar las siguientes observaciones.
(a) los piroxenos $CaMgSi_2O_6$ y $CaFeSi_2O_6$ son isomorfos;
(b) el feldespato $NaAlSi_3O_8$ puede contener hasta un 10% de $CaAl_2Si_2O_8$;
(c) el mineral *espodumeno*, $LiAlSi_2O_6$ es isoestructural del *diópsido*, $CaMgSi_2O_6$, pero al calentarlo se transforma en un polimorfo que tiene la estructura del cuarzo con los iones Li^+ en los intersticios.

Tabla 13.7 Datos para el Problema 13.17.

Compuesto	ν_1 (simétrica)/cm^{-1}	ν_3 (asimétrica)/cm^{-1}
I	2330	2158
II	658	1535
III	1333	2349

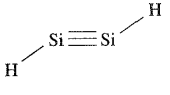
13.17 La Tabla 13.7 da valores de la tensión simétrica y asimétrica de los enlaces heteronucleares en CO_2, CS_2 y $(CN)_2$, aunque las moléculas se indican solo con la notación I, II y III. (a) Asignar la identidad de cada I, II y III. (b) Decir si los modos de tensión recogidos en la Tabla 13.7 son activos o inactivos en IR.

13.18 Explicar el hecho de que cuando se añade una disolución acuosa de KCN a una disolución de sulfato de aluminio, se forma un precipitado de $Al(OH)_3$.

13.19 ¿Cuáles son los productos esperados en la hidrólisis de (a) ácido ciánico, (b) ácido isociánico y (c) ácido tiociánico?

Problemas generales

13.20 (a) Utilizando la descripción del enlace en Sn_2R_4 como guía (*véase*), sugerir un esquema de enlace para una molécula hipotética HSi≡SiH con la geometría siguiente:



(b) ¿El ion $[FCO]^+$ tendrá estructura lineal o angular? Dar una explicación de la respuesta.
(c) La forma α del SnF_2 es un ciclotetrámero. Dar una descripción del enlace en este tetrámero y explicar por qué el anillo no es plano.

13.21 ¿Qué descripción de la segunda lista a continuación puede corresponder correctamente a cada compuesto de la primera lista?
Solo hay una correspondencia para cada par.

Lista 1	Lista 2
SiF_4	Un semiconductor a 298 K con una estructura tipo diamante
Si	Un ion de Zintl
Cs_3C_{60}	Su sal de Ca^{2+} es un componente del cemento
SnO	Una sal soluble en agua que no descompone en disolución

$[Ge_9]^{4-}$	Gas a 298 K que consiste en moléculas tetraédricas
GeF_2	Un óxido ácido
$[SiO_4]^{34-}$	Un óxido anfótero
PbO_2	Sólido a 298 K con una estructura laminar que contiene centros de Sn octaédricos
$Pb(NO_3)_2$	Se vuelve superconductor a 40 K
SnF_4	Un análogo de carbeno

13.22 (a) $[SnF_5]^-$ tiene una estructura polimérica que consiste en cadenas con átomos de F *cis*-puente. Dibujar una unidad repetida del polímero. Establecer el ambiente de coordinación de cada átomo de Sn y explicar cómo se retiene la estequiometría global de Sn : F = 1 : 5 en el polímero.

(b) ¿Cuáles de las sales PbI_2, $Pb(NO_3)_2$, $PbSO_4$, $PbCO_3$, $PbCl_2$ y $Pb(O_2CCH_3)_2$ son solubles en agua?

(c) El espectro IR de ClCN muestra absorciones a 1917, 1060 y 230 cm^{-1}. Sugerir asignaciones para estas bandas y justificar la respuesta.

13.23 Sugerir productos para las siguientes reacciones; el lado izquierdo de las ecuaciones no está necesariamente ajustado.

(a) $GeH_3Cl + NaOCH_3 \rightarrow$

(b) $CaC_2 + N_2 \xrightarrow{\Delta}$

(c) $Mg_2Si + H_2O/H^+ \rightarrow$

(d) $K_2SiF_6 + K \xrightarrow{\Delta}$

(e) $1,2\text{-}(OH)_2C_6H_4 + GeO_2 \xrightarrow{NaOH/MeOH}$

(f) $(H_3Si)_2O + I_2 \rightarrow$

(g) $C_{60} \xrightarrow{O_3,\ 257\ K\ en\ xileno} \xrightarrow{296\ K}$

(h) $Sn \xrightarrow{Caliente\ NaOH(aq)}$

13.24 (a) Describir la estructura en estado sólido de K_3C_{60} y de KC_8. Comentar cualquier propiedad física o química de los compuestos que sea de interés.

(b) Comentar el uso del acetato de plomo(II) en un ensayo cualitativo para H_2S.

(c) En la sal $[Et_4N]^+$, el ion $[C_2S_4]^{2-}$ no es plano; el ángulo diedro entre los planos que contienen los dos grupos CS_2 es 90°. Por el contrario, en muchas de sus sales, el ion $[C_2O_4]^{2-}$ es plano. Deducir, razonando, los grupos puntuales de estos aniones.

Capítulo 14

Los elementos del grupo 15

TEMAS

- Abundancia, extracción y usos
- Propiedades físicas
- Los elementos
- Hidruros
- Nitruros, fosfuros y arseniuros
- Haluros, oxohaluros y haluros complejos
- Óxidos de nitrógeno
- Oxoácidos de nitrógeno
- Óxidos de fósforo, arsénico, antimonio y bismuto
- Oxoácidos de fósforo
- Oxoácidos de arsénico, antimonio y bismuto
- Fosfacenos
- Sulfuros y seleniuros
- Química en disolución acuosa

1	2		13	14	**15**	16	17	18
H								He
Li	Be		B	C	**N**	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	**P**	S	Cl	Ar
K	Ca		Ga	Ge	**As**	Se	Br	Kr
Rb	Sr	bloque *d*	In	Sn	**Sb**	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	**Bi**	Po	At	Rn
Fr	Ra							

14.1 Introducción

El razonamiento de las propiedades de los elementos de grupo 15 (nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto) y sus compuestos es difícil a pesar de que hay algunas similitudes generales en las tendencias de los elementos de los grupos 13, 14 y 15, por ejemplo un aumento en el carácter metálico y en la estabilidad de los estados de oxidación inferiores al bajar en el grupo. Aunque la línea «diagonal» (Figura 6.8) puede trazarse entre As y Sb, separando formalmente los elementos no metálicos y metálicos, la distinción no está bien definida y debe tratarse con cautela.

Una pequeña parte de la química de los elementos del grupo 15 se refiere a los iones sencillos. Aunque normalmente se considera que los nitruros y fosfuros metálicos que reaccionan con agua contienen iones N^{3-} y P^{3-}, las consideraciones electrostáticas hacen dudoso que estas formulaciones iónicas sean correctas. El único caso confirmado de un catión sencillo en un ambiente *químico* es el del Bi^{3+} y casi toda la química de los elementos del grupo 15 implica compuestos de enlace covalente. La base termoquímica de la química de tales especies es mucho más difícil de establecer que la de los compuestos iónicos. Además, es mucho más probable que sean *cinéticamente* inertes, tanto a las reacciones de sustitución (por ejemplo, NF_3 a la hidrólisis, $[H_2PO_2]^-$ a la deuteración) como a la oxidación o reducción cuando estos procesos llevan consigo la formación o ruptura de enlaces covalentes además de la transferencia de electrones. El nitrógeno, por ejemplo, forma una variedad de oxoácidos y oxoaniones y, en medio acuoso, puede existir en todos los estados de oxidación desde $+5$ hasta -3, por ejemplo $[NO_3]^-$, N_2O_4, $[NO_2]^-$, NO, N_2O, N_2, NH_2OH, N_2H_4, NH_3. Las tablas de potenciales de reducción estándar (calculados normalmente a partir de datos termodinámicos) o de diagramas de potencial (*véase*) son de utilidad limitada para resumir las relaciones entre estas especies. Aunque proporcionan información sobre la termodinámica de posibles reacciones, no dicen nada de la cinética. Lo mismo puede afirmarse sobre la química del fósforo. La química de los dos primeros miembros del grupo 15 es mucho más extensa que la de As, Sb y Bi y podemos mencionar solo una pequeña parte de los compuestos inorgánicos conocidos de N y P. En nuestra discusión, tenemos que hacer hincapié en los factores *cinéticos* más que en capítulos anteriores. El arséni-

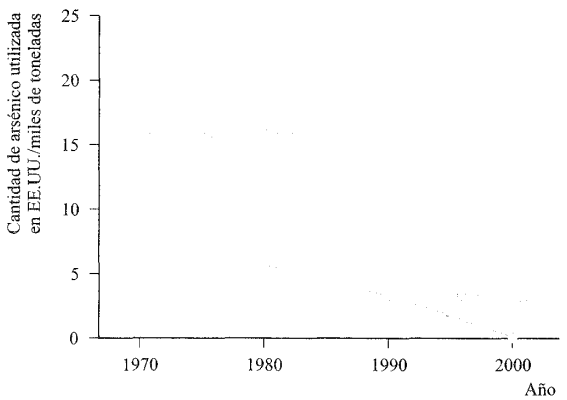
RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

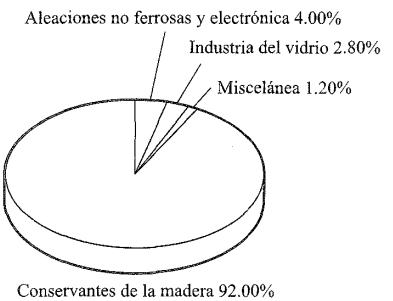
Cuadro 14.1 El papel cambiante del arsénico en la industria de conservación de la madera

La toxicidad del arsénico es bien conocida y el elemento aparece con regularidad en las novelas de crímenes como veneno. La dosis letal es del orden de ≈130 mg. A pesar de este peligro, el arsénico se ha utilizado como pesticida en agricultura hasta que fue sustituido por compuestos orgánicos efectivos en la segunda mitad del siglo veinte. Si bien este uso del arsénico declinó, su aplicación en forma de arseniato de cobre cromado (CCA) en conservantes de la madera aumentó desde la década de 1970 hasta 2000 (*véanse* el gráfico y el diagrama siguientes). La madera, para una amplia variedad de aplicaciones en construcción, se ha tratado a presión elevada con CCA, resultando un producto con una mayor resistencia a la descomposición provocada por la infestación con insectos y larvas. Por regla general, 1 m^3 de madera tratada a presión contiene aproximadamente 0.8 kg de arsénico y por tanto las cantidades totales utilizadas en los negocios de la construcción y el paisajismo representan un riesgo medioambiental importante. Una vez que la madera tratada a presión se destruye al quemarla, la ceniza residual contiene concentraciones elevadas de arsénico. La madera que se deja pudrir libera arsénico al suelo. Además de esto, el residuo de cromo del conservante de madera también es tóxico.

En 2002, los Premios presidenciales de EEUU de Química Verde (*véase* **Cuadro 8.3**) reconocieron el desarrollo de un «conservante de la madera avanzado desde el punto de vista medioambiental» basado en cobre, como sustituto del arseniato de cobre cromado. El nuevo conservante contiene un complejo de cobre(II) y una sal de amonio cuaternario. Su introducción en el mercado coincide con un cambio en la política de la industria de conservación de la madera: los productos basados en arsénico deberían estar eliminados para finales del 2003.

El gráfico siguiente muestra el cambio en los usos del arsénico en EEUU entre 1970 y 2000 y el diagrama muestra los usos del arsénico en EEUU en 2001.





[Datos: US Geological Survey]

Bibliografía adicional

D. Bleiwas (2000) US Geological Survey, http://minerals.usgs.gov/minerals/mflow/d00-0195/ – «Arsénico y residuos antiguos».

co es extremadamente tóxico y esto se trata con más detalle en el Cuadro 14.1.

14.2 Abundancia, extracción y usos

Abundancia

La Figura 14.1a ilustra la abundancia relativa de los elementos del grupo 15 en la corteza terrestre. El N_2 que se encuentra en la naturaleza forma el 78% (en volumen) de la atmósfera terrestre (Figura 14.1b) y contiene ≈0.36% de ^{15}N. Este último es útil para el marcaje isotópico y puede obtenerse en forma concentrada mediante procesos de intercambio químico similares a los de ^{13}C vistos en la Sección 2.10. Debido a la disponibilidad del N_2 en la atmósfera y su necesidad por parte de los organismos vivos (en los cuales el N está presente en forma de proteínas), la *fijación del nitrógeno* en formas en las que pueda ser asimilado por las plantas, es de gran importancia. Los intentos para idear procesos sintéticos de fijación del nitrógeno (*véase*) que mimeticen la acción de las bacterias que viven en los nódu-

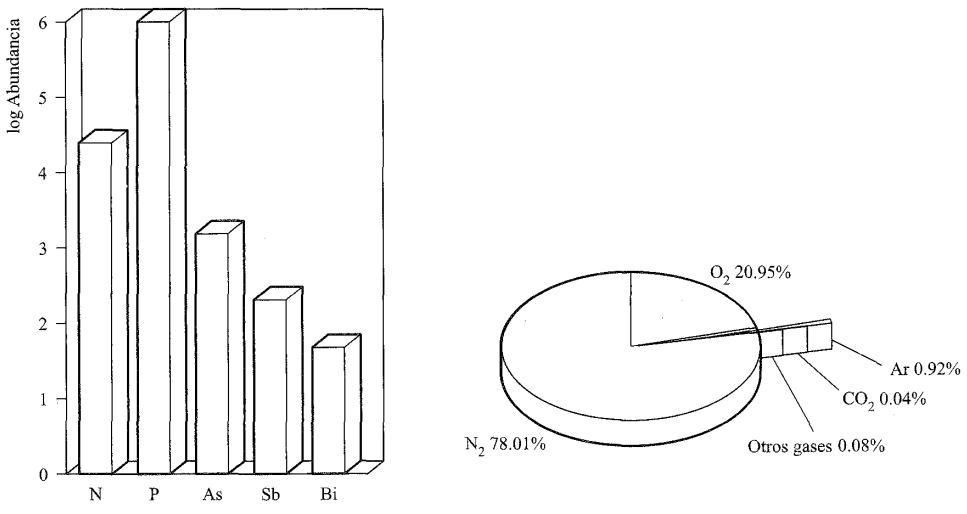


Fig. 14.1 (a) Abundancia relativa de los elementos del grupo 15 en la corteza terrestre. Los datos se representan en escala logarítmica. La unidad de abundancia es partes por millardo (1 millardo = 10^9). (b) Principales componentes (porcentaje en volumen) de la atmósfera terrestre.

los de las raíces de plantas leguminosas no han tenido éxito todavía, aunque el N_2 puede fijarse por otros procesos, por ejemplo su conversión industrial en NH_3 (*véase*). La única fuente natural de nitrógeno «fijado» de manera adecuada para su incorporación por las plantas es el $NaNO_3$ crudo (*nitrato de Chile*) que se encuentra en los desiertos de Sudamérica.

El fósforo es un constituyente esencial del tejido vegetal y animal; el fosfato de calcio se encuentra en los huesos y dientes y los ésteres fosfato de los nucleótidos (por ejemplo, ADN, Figura 9.11) son de una inmensa importancia biológica (*véase*). El fósforo se encuentra en la naturaleza en forma de *apatito*, $Ca_5X(PO_4)_3$, siendo los minerales importantes *fluoroapatito* (X = F), *cloroapatito* (X = Cl) e *hidroxiapatito* (X = OH). Los principales depósitos de la mena de apatito *roca fosfórica* se encuentran en África del Norte, Norteamérica, Asia y Oriente Medio. Aunque el arsénico se encuentra en forma elemental, las fuentes comerciales del elemento son *mispickel* (*arsenopirita*, FeAsS), *realgar* (As_4S_4) y *oropimente* (As_2S_3). El antimonio nativo es raro y la única mena comercial es la *estibinita* (Sb_2S_3). El bismuto se encuentra en forma elemental y como menas *bismutinita* (Bi_2S_3) y *bismita* (Bi_2O_3).

Extracción

La separación industrial del N_2 se trata en la Sección 14.4. La extracción de la roca fosfórica tiene lugar a gran escala (en 2001 se extrajeron 126 Mt en todo el mundo) y la mayor parte se destina a la producción de fertilizantes (*véase*) y complementos alimentarios animales. El fósforo elemental se extrae de la roca fosfórica (que tiene una composición aproximada de $Ca_3(PO_4)_2$) calentándola con arena y coque en horno eléctrico (Ecuación 14.1); el vapor de fósforo destila y se condensa con agua para dar fósforo blanco.

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \xrightarrow{\approx 1700\ K} P_4 + 6CaSiO_3 + 10CO \qquad (14.1)$$

La principal fuente de As es FeAsS y el elemento se extrae por calentamiento (Ecuación 14.2) y condensación del As sublimado. Otro método es la oxidación de menas de sulfuro de arsénico con aire para dar As_2O_3 que se reduce después con C; el As_2O_3 también se recupera en gran escala a partir de polvos de las emisiones en fundiciones de Cu y Pb.

$$FeAsS \xrightarrow{\Delta(\text{en ausencia de aire})} FeS + As \qquad (14.2)$$

El antimonio se obtiene a partir de la estibinita por reducción utilizando chatarra de hierro (Ecuación 14.3) o por conversión en Sb_2O_3 seguido de reducción con C.

$$Sb_2S_3 + 3Fe \rightarrow 2Sb + 3FeS \qquad (14.3)$$

La extracción del Bi a partir de sus menas de sulfuro u óxido supone la reducción con carbono (a través del óxido cuando la mena es Bi_2S_3), pero el metal también se obtiene como subproducto en los procesos de refinado de Pb, Cu, Sn, Ag y Au.

Usos

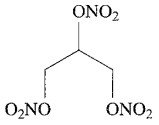
En EEUU, el N_2 ocupa el segundo lugar entre los productos químicos industriales y una gran proporción de N_2 se convierte en NH_3 (*véase*). El N_2 gas se utiliza ampliamente para proporcionar una atmósfera inerte, tanto en la industria (por ejemplo, en electrónica durante la producción de transistores, etc.) como en el laboratorio. El N_2 líquido (PE 77 K) es un im-

Tabla 14.1 Baños criogénicos seleccionados con N_2 líquido.‡

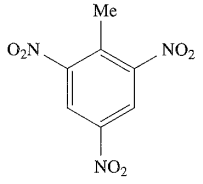
Componentes del baño	Temperatura/K
N_2 líquido + ciclohexano	279
N_2 líquido + acetonitrilo	232
N_2 líquido + octano	217
N_2 líquido + heptano	182
N_2 líquido + 1,5-hexadieno	132

‡Para preparar un *baño fangoso* de N_2 líquido, éste se añade a un disolvente adecuado con agitación constante. *Véase también* .

portante refrigerante (Tabla 14.1) con aplicaciones en algunos procesos de congelación. Los compuestos químicos de nitrógeno son extraordinariamente importantes e incluyen los fertilizantes nitrogenados (*véase*), el ácido nítrico (*véase*) y las sales de nitrato, explosivos como la nitroglicerina (**14.1**) y el trinitrotolueno (TNT, **14.2**), sales de nitrito (por ejemplo, para curar la carne donde previenen la decoloración al inhibir la oxidación de la sangre), cianuros y azidas (por ejemplo, en los airbags de los coches donde la descomposición produce N_2 para inflar el airbag, *véase*).



(14.1)



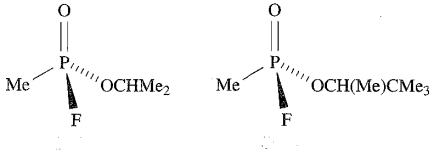
(14.2)

Con diferencia, la aplicación más importante del fósforo es en los fertilizantes de fosfato; en el Cuadro 14.11 se destaca este uso y los posibles problemas medioambientales asociados. La ceniza de hueso (fosfato de calcio) se utiliza en la fabricación de porcelana fina. La mayor parte del fósforo blanco se convierte en H_3PO_4 o en compuestos como P_4O_{10}, P_4S_{10}, PCl_3 y $POCl_3$. El ácido fosfórico es muy importante industrialmente y se utiliza en gran escala en la producción de fertilizantes, detergentes y aditivos alimentarios. Es responsable del sabor ácido de muchos refrescos y se utiliza para eliminar óxido y sarro de las superficies

APLICACIONES

Cuadro 14.2 Gases nerviosos que contienen fósforo

El desarrollo de gases nerviosos durante la segunda mitad del siglo veinte estuvo asociado no solo con su uso actual sino con el temor de su uso potencial durante la guerra. Dos ejemplos son el sarín y el soman, que funcionan por inhibición enzimática en el sistema nervioso; la inhalación de ≈ 1 mg resulta fatal.



La política de muchos países es ahora la de deshacerse de las armas químicas y se han impuesto programas para la destrucción de las reservas de gases nerviosos. Un problema para los que se encargan de desarrollar procesos de destrucción es asegurarse de que los productos finales con inocuos. El sarín, por ejemplo, puede ser destruido por hidrólisis:

$$(Me_2HCO)P(O)(Me)F + H_2O$$

$$\rightarrow (Me_2HCO)P(O)(Me)OH + HF$$

$$\downarrow H_2O$$

$$Me_2HCOH + MeP(O)(OH)_2$$

y el uso de NaOH acuoso tiene como resultado la formación de sales de sodio que, en efecto, son inofensivas.

La rápida detección de los agentes para la guerra química es esencial. Un método investigado utiliza el desprendimiento de HF de la hidrólisis del fluorofosfonato. La reacción está catalizada por un complejo de Cu(II) que contiene el ligando $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$:

$$R_2P(O)F + H_2O \xrightarrow{\text{catalizador de Cu(II)}} R_2P(O)OH + HF$$

La reacción se lleva a cabo en una película delgada de silicio poroso (que contiene el catalizador de Cu(II)), cuya superficie ha sido oxidada. Al producirse el HF por hidrólisis del fluorofosfonato, reacciona con la superficie de SiO_2, produciendo SiF_4 gas:

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

El silicio poroso es luminiscente y la reacción anterior lleva consigo cambios en el espectro de emisión del silicio poroso y proporciona un método de detección del agente $R_2P(O)F$.

Bibliografía adicional

H. Sohn, S. Létant, M. J. Sailor and W. C. Trogler (2000) *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, p. 5399 – «Detección de agentes fluorofosfonato para guerra química por hidrólisis catalítica con un interferómetro de silicio poroso».

Y.-C. Yang, J. A. Baker and J. R. Ward (1992) *Chemical Reviews*, vol. 92, p. 1729 – «Descontaminación de agentes para guerra química».

Y.-C. Yang (1995) *Chemistry & Industry*, p. 334 – «Reacciones químicas para neutralizar agentes para guerra química».

Tabla 14.2 Algunas propiedades físicas seleccionadas de los elementos del grupo 15 y sus iones.

Propiedad	N	P	As	Sb	Bi
Número atómico, Z	7	15	33	51	83
Configuración electrónica en el estado fundamental	$[He]2s^2 2p^3$	$[Ne]3s^2 3p^3$	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^3$	$[Kr]4d^{10}5s^2 5p^3$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^3$
Entalpía de atomización, ΔH_a° (298 K)/kJ mol^{-1}	473‡	315	302	264	210
Punto de fusión, pf/K	63	317	887 sublima	904	544
Punto de ebullición, pe/K	77	550	—	2023	1837
Entalpía de fusión estándar, ΔH_{fus}° (pf)/kJ mol^{-1}	0.71	0.66	24.44	19.87	11.30
Primera energía de ionización, EI_1/kJ mol^{-1}	1402	1012	947.0	830.6	703.3
Segunda energía de ionización, EI_2/kJ mol^{-1}	2856	1907	1798	1595	1610
Tercera energía de ionización, EI_3/kJ mol^{-1}	4578	2914	2735	2440	2466
Cuarta energía de ionización, EI_4/kJ mol^{-1}	7475	4964	4837	4260	4370
Quinta energía de ionización, EI_5/kJ mol^{-1}	9445	6274	6043	5400	5400
Radio metálico, r_{metal}/pm	—	—	—	—	182
Radio covalente, r_{cov}/pm*	75	110	122	143	152
Radio iónico, r_{ion}/pm**	171 (N^{3-})	—	—	—	103 (Bi^{3+})
Núcleos activos en RMN (% abundancia, espín nuclear)	^{14}N (99.6, $I=1$) ^{15}N (0.4, $I=\frac{1}{2}$)	^{31}P (100, $I=\frac{1}{2}$)	^{75}As (100, $I=\frac{3}{2}$)	^{121}Sb (57.3, $I=\frac{5}{2}$) ^{123}Sb (42.7, $I=\frac{7}{2}$)	^{209}Bi (100, $I=\frac{9}{2}$)

‡ Para el nitrógeno, $\Delta H_a^\circ = \frac{1}{2} \times$ energía de disociación de N_2.
* Para coordinación 3.
** Para coordinación 6.

de hierro y acero. El tricloruro de fósforo también se fabrica a gran escala; es el precursor de muchos compuestos organofosforados, entre ellos los gases nerviosos (*véase*), retardadores de llama (*véase*) e insecticidas. El fósforo es importante en la fabricación del acero y los bronces al fósforo. El fósforo rojo (*véase*) se utiliza en cerillas de seguridad y en la generación de humo (por ejemplo, fuegos artificiales, bombas de humo).

Las sales de arsénico y las arsinas son muy tóxicas y la utilización de compuestos de arsénico en herbicidas, baños desinfectantes para ganado y ovejas y venenos para bichos está menos extendida que en otros tiempos (*véase*). Los compuestos de antimonio son menos tóxicos, pero a dosis elevadas dañan el hígado. El tartrato de antimonio y potasio (*tártaro emético*) se utilizaba en medicina como emético y expectorante pero ha sido sustituido en la actualidad por otros reactivos menos tóxicos. El bismuto es uno de los metales pesados menos tóxicos y compuestos como el subcarbonato $(BiO)_2CO_3$, se utilizan como remedio para el estómago incluyendo los tratamientos de úlceras.

El arsénico es un agente dopante en semiconductores (*véase*) y el GaAs tiene un uso generalizado en dispositivos en estado sólido y semiconductores. Los usos del As (*véase*) incluyen los de la industria de semiconductores, aleaciones (por ejemplo, aumenta la resistencia del Pb) y en baterías. El Sb_2O_3 se utiliza en pinturas, adhesivos y plásticos y como retardador de llama (*véase*). Los usos de Sb_2S_3 incluyen los dispositivos fotoeléctricos y materiales de grabación electrofotográficos y como retardador de llama. Los principales usos del bismuto son las aleaciones (por ejemplo, con Sn) y, en forma de compuestos que contienen Bi tales como BiOCl, para productos cosméticos (por ejemplo, cremas y tintes para el pelo). Otros usos son como catalizadores de oxidación y en superconductores de elevada temperatura; El Bi_2O_3 tiene muchas aplicaciones en la industria del vidrio y la cerámica y en catalizadores e imanes. El paso a soldaduras libres de plomo (*véase*) ha tenido como resultado un aumento del uso de soldaduras con Bi, por ejemplo aleaciones de Sn/Bi/Ag. Están surgiendo otras aplicaciones en las cuales el Bi sustituye al Pb, por ejemplo en balas de bismuto para la caza.†

14.3 Propiedades físicas

La Tabla 14.2 recoge propiedades físicas seleccionadas de los elementos del grupo 15. Algunas observaciones en relación con las energías de ionización son que:

- aumentan de manera bastante brusca después de eliminar los electrones p;
- disminuyen solo ligeramente entre P y As (un comportamiento similar al que se da entre Al y Ga y entre Si y Ge);
- para la eliminación de los electrones s, hay un aumento entre Sb y Bi de la misma forma que entre In y Tl y entre Sn y Pb (*véase*).

Los valores de ΔH_a° disminuyen regularmente del N al Bi, lo que es análogo a la tendencia en los grupos 13 y 14.

† Los estudios indican que puede que el bismuto no esté libre de efectos laterales: R. Pamphlett, G. Danscher, J. Rungby and M. Stoltenberg (2000) *Environmental Research Section A*, vol. 82, p. 258 – «Incorporación a los tejidos de bismuto proveniente de perdigones de escopeta».

Ejemplo resuelto 14.1 Datos termoquímicos para los elementos del grupo 15

A 298 K, los valores del cambio de entalpía para los procesos:

$$N(g) + e^- \rightarrow N^-(g)$$

y

$$N(g) + 3e^- \rightarrow N^{3-}(g)$$

son ≈ 0 y 2120 kJ mol^{-1}. Comentar estos datos.

La configuración electrónica en el estado fundamental del N es $1s^2 2s^2 2p^3$ y el proceso:

$$N(g) + e^- \rightarrow N^-(g)$$

supone la adición de un electrón a un orbital atómico $2p$ para crear un par de electrones apareados. Las interacciones de repulsión entre los electrones de valencia del átomo de N y el electrón que llega darían lugar a un término de entalpía positivo. Esto se compensa con un término de entalpía negativo asociado con la atracción entre el núcleo y el electrón que llega. En el caso del nitrógeno, estos dos términos se compensan esencialmente entre sí.

El proceso:

$$N(g) + 3e^- \rightarrow N^{3-}(g)$$

es muy endotérmico. Después de la adición del primer electrón, la repulsión electrónica entre el ion N^- y el electrón que llega es el término dominante, haciendo que el proceso:

$$N^-(g) + e^- \rightarrow N^{2-}(g)$$

sea endotérmico. De manera análoga, el proceso:

$$N^{2-}(g) + e^- \rightarrow N^{3-}(g)$$

es muy endotérmico.

Ejercicios de autoevaluación

1. Comentar las razones para la tendencia en las primeras cinco energías de ionización para el bismuto (703, 1610, 2466, 4370 y 5400 kJ mol^{-1}).
[*Respuesta* Consultar *Sección 1.10* y *Cuadro 12.3*]

2. Dar una explicación para la tendencia en los valores de EI_1 al bajar en el grupo 15 (N, 1402; P, 1012; As, 947; Sb, 831; Bi, 703 kJ mol^{-1}). [*Respuesta* Consultar *Sección 1.10*]

3. ¿Por qué hay una disminución en los valores de EI_1 al pasar de N a O y de P a S?
[*Respuesta* Consultar *Sección 1.10* y *Cuadro 1.7*]

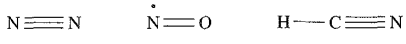
Consideraciones de enlace

Las analogías entre los grupos 14 y 15 se ven si consideramos ciertos aspectos del enlace. La Tabla 14.3 da algunos términos de entalpía de enlace covalente para los elementos del grupo 15. Los datos para la mayor parte de los enlaces sencillos siguen

Tabla 14.3 Algunos términos de entalpía de enlace covalente (kJ mol^{-1}); los valores para enlaces sencillos se refieren a los elementos del grupo 15 en ambientes de coordinación 3 y los valores para enlaces triples son para la disociación de la molécula diatómica adecuada.

N–N	N=N	N≡N	N–H	N–F	N–Cl	N–O
160	≈400‡	946	391	272	193	201
P–P		P≡P	P–H	P–F	P–Cl	P–O
209		490	322	490	319	340
As–As			As – H	As–F	As–Cl	As–O
180			296	464	317	330
					Sb–Cl	
					312	
					Bi–Cl	
					280	

‡ *Véase* texto.



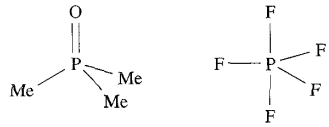
(14.3) (14.4) (14.5)

(14.6) (14.7)

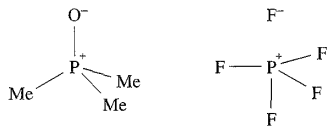
tendencias que recuerdan a las del grupo 14 (Tabla 13.2); por ejemplo el N forma enlaces más fuertes con el H que el P, pero enlaces más débiles con F, Cl u O. Estas observaciones junto con la ausencia de análogos de P estables de N_2, NO, HCN, $[N_3]^-$ y $[NO_2]^+$ (**14.3-14.7**) indican que un enlace $\pi(p\text{-}p)$ fuerte es importante solo para el primer miembro del grupo 15.† Se puede argumentar que la diferencia entre la química del nitrógeno y la de los elementos más pesados del grupo 15 (por ejemplo, la existencia de PF_5, AsF_5, SbF_5 y BiF_5, pero no NF_5) surge del hecho de que un átomo de N sencillamente es demasiado pequeño para acomodar cinco átomos a su alrededor. Históricamente, las diferencias se han atribuido a la disponibilidad de los orbitales *d* del P, As, Sb y Bi pero no del N. Sin embargo, incluso en presencia de átomos electronegativos que bajarían la energía de los orbitales *d*, se considera actualmente que estos orbitales no desempeñan un papel significativo en compuestos hipervalentes de los elementos del grupo 15 (y posteriores). Como vimos en el Capítulo 4, es posible explicar el enlace en moléculas hipervalentes de elementos del bloque *p* en términos de un conjunto de orbitales de valencia *ns* y *np* y deberíamos ser cautelosos al utilizar esquemas de hibridación sp^3d y sp^3d^2 para describir especies bipiramidales trigonales y octaédricas de elementos del bloque *p*. Aunque se van a mostrar estructuras de compuestos en los cuales P, As, Sb y Bi están con estado de oxidación +5 (por ejemplo, PCl_5, $[PO_4]^{3-}$, $[SbF_6]^-$), la representación de una línea

† Para una explicación de los intentos para preparar $[PO_2]^+$ por abstracción de F^- a partir de $[PO_2F_2]^-$, *véase*: S. Schneider, A. Vij, J. A. Sheehy, F. S. Tham, T. Schroer and K. O. Christe (1999) *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 627, p. 631.

entre dos átomos no significa necesariamente la presencia de un enlace localizado de dos centros dos electrones. De forma análoga, la representación de una doble línea entre dos átomos no implica necesariamente que la interacción comprenda contribuciones covalentes σ y π. Por ejemplo, mientras que a menudo es conveniente dibujar la estructura de Me_3PO y PF_5 como:



es más realista mostrar el papel que juegan las especies con separación de cargas al estudiar la distribución electrónica en iones o moléculas, es decir.



Además, el PF_5 debería realmente representarse por una serie de estructuras de resonancia para proporcionar una descripción que explique la equivalencia de los dos enlaces axiales P–F y la equivalencia de los tres enlaces ecuatoriales P–F. Cuando deseamos centrarnos en la *estructura* de una molécula más que en su enlace, las representaciones con separación de cargas no siempre son la mejor opción porque, a menudo, ocultan la geometría observada. Este problema se ve fácilmente mirando la representación con separación de cargas del PF_5 en la cual la estructura de bipirámide trigonal del PF_5 no es inmediatamente aparente.

La mayor *diferencia* entre los grupos 14 y 15 reside en la fuerza relativa de los enlaces N≡N (en N_2) y N–N (en N_2H_4) comparada con la de los enlaces C≡C y C–C (Tablas 14.3 y 13.2). Hay algo de incertidumbre sobre el valor del término de entalpía del enlace N=N por la dificultad en elegir un compuesto de referencia, pero el valor aproximado dado en la Tabla 14.3 se ve que es *más* de dos veces el del enlace N–N, mientras que el enlace C=C es apreciablemente *menos* del doble de fuerte que el enlace C–C (Tabla 13.2). Mientras que el N_2 es termodinámicamente estable con respecto a la oligomerización para formar especies que contienen enlaces N–N, el HC≡CH es termodinámicamente inestable con respecto a especies con enlaces C–C (*véase* al final del capítulo). De manera similar la dimerización de P_2 a P_4 tetraédrico está favorecida termodinámicamente. Las contribuciones σ y π a la fuerza tan elevada del enlace N≡N (que hace que muchos compuestos de nitrógeno sean endotérmicos y la mayor parte de los demás solo *ligeramente* exotérmicos) se vieron en la Sección 1.13. Sin embargo, la especial debilidad del enlace sencillo N–N requiere algún comentario. Los enlaces O–O (146 kJ mol^{-1} en H_2O_2) y F–F (159 kJ mol^{-1} en F_2) también son muy débiles, mucho más que los enlaces S–S o Cl–Cl. En N_2H_4, H_2O_2 y F_2, los átomos de N, O o F llevan pares solitarios y se cree que los enlaces N–N, O–O y F–F están debilitados por las repulsiones entre pares solitarios

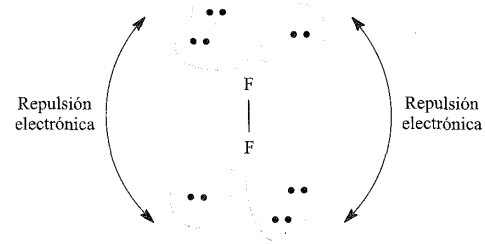


Fig. 14.2 Representación esquemática de la repulsión electrónica que se cree que debilita el enlace F–F en F_2. Esto representa el ejemplo más sencillo de un fenómeno que también ocurre en enlaces sencillos N–N y O–O.

de átomos adyacentes (Figura 14.2). Los pares solitarios en átomos más grandes (por ejemplo, en el Cl_2) están más separados y experimentan una repulsión mutua menor. Cada átomo de N en N_2 tiene también un par de electrones no enlazante, pero están dirigidos hacia fuera el uno del otro. La Tabla 14.3 ilustra que N–O, N–F y N–Cl también son bastante débiles y, de nuevo, pueden utilizarse las interacciones entre pares de electrones solitarios para explicar estos datos. Sin embargo, cuando el N está unido por enlace sencillo a un átomo que no tiene pares solitarios (por ejemplo, el H), el enlace es fuerte. Al proseguir con estos argumentos debemos recordar que en un enlace heteronuclear las contribuciones de energía extra pueden atribuirse a un carácter iónico parcial (*véase*).

Otra diferencia importante entre N y los últimos elementos del grupo 15 es la capacidad del N para intervenir en enlaces de hidrógeno fuertes (*véanse* y). Esto surge de la electronegatividad mucho más elevada del N ($\chi^P = 3.0$) comparada con los valores para los últimos elementos (valores de χ^P: P, 2.2; As, 2.2; Sb, 2.1; Bi, 2.0). La capacidad del elemento de la primera fila para participar en enlace de hidrógeno también se ve en el grupo 16 (por ejemplo, interacciones O–H···O y N–H···O) y en el grupo 17 (por ejemplo, interacciones O–H···F, N–H···F). En el carbono, el primer elemento del grupo 14, los enlaces de hidrógeno débiles (por ejemplo, interacciones C–H···O) son importantes en la estructura en estado sólido de moléculas pequeñas y sistemas biológicos.

Núcleos activos en RMN

Los núcleos activos en RMN se recogen en la Tabla 14.2. Rutinariamente, se utiliza la espectroscopía ^{31}P-RMN para caracterizar especies que contienen P; *véase* por ejemplo casos 1, 2 y 4 y al final del . Los desplazamientos químicos se dan normalmente con relación a $\delta = 0$ para H_3PO_4 acuoso al 85%, pero se utilizan otros compuestos de referencia, por ejemplo trimetilfosfito, $P(OMe)_3$. El intervalo de desplazamientos químicos para el ^{31}P es grande.

Isótopos radiactivos

Aunque el único isótopo natural del fósforo es el ^{31}P, se conocen dieciséis isótopos radiactivos. De ellos, el ^{32}P es el más impor-

tante (*véanse* y) cuya vida media de 14.3 días lo hace adecuado como trazador.

14.4 Los elementos

Nitrógeno

El dinitrógeno se obtiene industrialmente por destilación fraccionada de aire líquido y el producto contiene algo de Ar y trazas de O_2. El dioxígeno puede eliminarse por adición de una pequeña cantidad de H_2 y pasándolo por un catalizador de Pt o haciendo burbujear el gas a través de una disolución acuosa de $CrCl_2$. Pueden prepararse pequeñas cantidades de N_2 por descomposición térmica de azida de sodio (Ecuación 14.4) o por las Reacciones 14.5 y 14.6. Esta última debe llevarse a cabo con precaución por el riesgo de explosión; el nitrito de amonio (NH_4NO_2) es potencialmente explosivo, como lo es el nitrato de amonio que es un oxidante potente y un componente de la dinamita. En los airbags de los coches, la descomposición de NaN_3 se inicia con un impulso eléctrico.†

$$2NaN_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2Na + 3N_2 \qquad (14.4)$$

$$NH_4NO_2(aq) \xrightarrow{\Delta} N_2 + 2H_2O \qquad (14.5)$$

$$2NH_4NO_3(s) \xrightarrow{>570\ K} 2N_2 + O_2 + 4H_2O \qquad (14.6)$$

El dinitrógeno en general no reacciona. Se combina lentamente con Li a temperatura ambiente (Ecuación 10.6) y, al calentar, con los metales del grupo 2, Al (Sección 12.8), Si, Ge (Sección 13.5) y muchos metales del bloque *d*. La reacción entre CaC_2 y N_2 se utiliza industrialmente para la fabricación del fertilizante nitrogenado cianamida de calcio (Ecuaciones 13.28 y 13.29). Muchos elementos (por ejemplo, Na, Hg, S) que son inertes frente al N_2, reaccionan con nitrógeno atómico, producido haciendo pasar N_2 a través de una descarga eléctrica. A temperatura ambiente, el N_2 se reduce a hidrazina (N_2H_4) con vanadio(II) e hidróxidos de magnesio. Veremos la reacción de N_2 con H_2 más adelante en este capítulo.

Se conoce un gran número de complejos metálicos del bloque *d* que contienen N_2 coordinado (*véase* y y y discusión); El N_2 es isoelectrónico del CO y el enlace en complejos que contienen el ligando N_2 puede describirse de manera similar a la de los complejos metálicos de carbonilo (*véase*).

Fósforo

El fósforo exhibe una complicada alotropía; se tiene información de once formas de las cuales al menos cinco son cristalinas. El fósforo blanco cristalino contiene moléculas tetraédricas P_4 (Figura 14.3a) en las cuales las distancias P–P (221 pm) concuerdan con enlaces sencillos (r_{cov} = 110 pm). El fósforo blanco se *define* como estado estándar del elemento, pero en realidad es metaestable (Ecuación 14.7) (*véase*). La estabilidad más baja de la forma blanca probablemente tiene su origen en la tensión asociada a los ángulos de enlace de 60°.

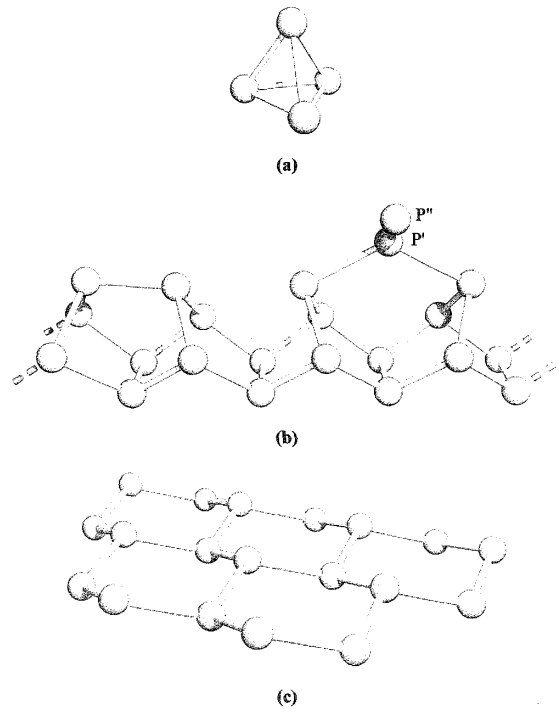


Fig. 14.3 (a) La molécula tetraédrica P_4 del fósforo blanco. (b) Parte de una de las disposiciones en cadena de los átomos presentes en la red infinita del fósforo de Hittorf; la unidad repetida contiene 21 átomos y P′ y P″ son átomos equivalentes en cadenas adyacentes, con las cadenas conectadas por enlaces P′–P″. (c) Parte de una capa de anillos de seis miembros arrugados presentes en el fósforo negro y en los alótropos romboédricos de arsénico, antimonio y bismuto.

$$P \xleftarrow{\Delta H_f^\circ = -39.3\ kJ\ mol^{-1}} \tfrac{1}{4}P_4 \xrightarrow{\Delta H_f^\circ = -17.6\ kJ\ mol^{-1}} P \qquad (14.7)$$

El fósforo blanco se prepara según la Reacción 14.1 y el calentamiento de este alótropo en atmósfera inerte a ≈540 K produce fósforo rojo. Existen varias formas cristalinas de fósforo rojo y probablemente todas poseen redes infinitas.‡ El fósforo de Hittorf (también llamado fósforo violeta) es una forma bien caracterizada del alótropo rojo y su complicada estructura se describe mejor en términos de cadenas entrelazadas (Figura 14.3b). Las ca-

† A. Madlung (1996) *Journal of Chemical Education*, vol. 73, p. 347 – «Química detrás del airbag».

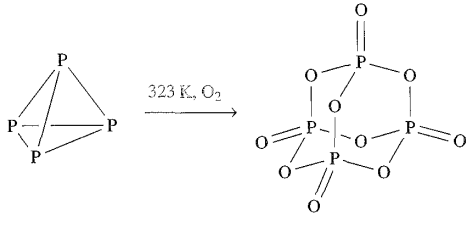
‡ Para detalles recientes, *véase*: H. Hartl (1995) *Angewante Chemie International Edition in English*, vol. 34, p. 2637 – «Nueva evidencia en relación con la estructura del fósforo rojo amorfo».

denas no enlazadas están paralelas entre sí para dar capas y las cadenas de una capa están en ángulo recto respecto a las cadenas de la siguiente capa, estando conectadas por enlaces P′–P″ mostrados en la Figura 14.3b. Todas las distancias de enlace P–P son ≈222 pm, lo que indica enlaces covalentes sencillos. El fósforo negro es el alótropo más estable y se obtiene calentando fósforo blanco a presión elevada. Su aspecto y conductividad eléctrica se parecen a los del grafito y posee una red de doble capa con anillos de 6 miembros arrugados (Figura 14.3c); las distancias P–P dentro de una capa son de 220 pm y la distancia P–P entre capas más corta es 390 pm. Al fundir, todos los alótropos dan un líquido que contiene moléculas P_4 y éstas también están presentes en el vapor; por encima de 1070 K o a presión elevada, P_4 está en equilibrio con P_2 (**14.8**).

(14.8)

La mayor parte de las diferencias entre los alótropos del fósforo se deben a diferencias en la energía de activación de las reacciones. El fósforo negro es cinéticamente inerte y no se inflama en el aire ni siquiera a 670 K. El fósforo rojo es intermedio en cuanto a la reactividad entre los alótropos blanco y negro. No es venenoso, es insoluble en disolventes orgánicos, no reacciona con álcali acuoso y se inflama en el aire por encima de 520 K. Reacciona con halógenos, azufre y metales, pero menos enérgicamente que el fósforo blanco. Este último es un sólido blando, ceroso que se vuelve amarillo al exponerlo a la luz; es muy venenoso, siendo rápidamente absorbido en la sangre y el hígado. El fósforo blanco es soluble en benceno, PCl_3 y CS_2 pero es prácticamente insoluble en agua y se guarda en agua para impedir la oxidación. En aire húmedo experimenta una oxidación *quimioluminiscente*, emitiendo un resplandor verde y formando lentamente P_4O_8 (*véase*) y algo de O_3; la reacción en cadena implicada es muy complicada.

Una reacción *quimioluminiscente* es la que está acompañada por la emisión de luz.



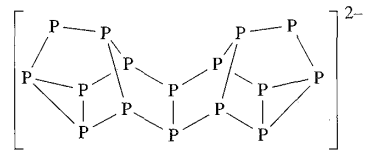
(14.8)

Por encima de 323 K, el fósforo blanco se inflama dando óxido de fósforo(V) (Ecuación 14.8); con un suministro limitado de aire puede formarse P_4O_6. El fósforo blanco se combina violentamente con todos los halógenos dando PX_3 (X=F, Cl, Br, I) o PX_5 (X=F, Cl, Br) dependiendo de la cantidad relativa de P_4 y X_2. El HNO_3 concentrado oxida P_4 a H_3PO_4 y con NaOH acuoso en caliente, tiene lugar la Reacción 14.9, formándose también algo de H_2 y P_2H_4.

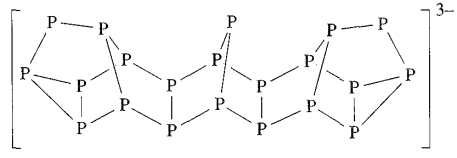
$$P_4 + 3NaOH + 3H_2O \rightarrow 3NaH_2PO_2 + PH_3 \quad (14.9)$$

$$23P_4 + 12LiPH_2 \rightarrow 6Li_2P_{16} + 8PH_3 \quad (14.10)$$

La Reacción 14.10 da Li_2P_{16} mientras que Li_3P_{21} y Li_4P_{26} pueden obtenerse alterando la relación de P_4:$LiPH_2$. La estructura de los iones fosfuro $[P_{16}]^{2-}$, **14.9**, $[P_{21}]^{3-}$, **14.10**, y $[P_{26}]^{4-}$ está relacionada con una cadena del fósforo de Hittorf (Figura 14.3b).

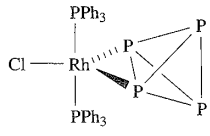


(14.9)

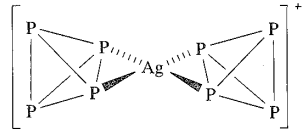


(14.10)

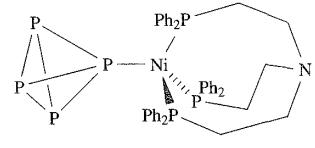
Como N_2, P_4 puede actuar como ligando en complejos metálicos del bloque *d*. Ejemplos de diferentes modos de coordinación de P_4 se muestran en las Estructuras **14.11**-**14.13**.



(14.11)



(14.12)



(14.13)

Arsénico, antimonio y bismuto

El vapor de arsénico contiene moléculas As_4 y la forma amarilla inestable del As sólido también contiene probablemente estas unidades; a temperaturas relativamente bajas, el vapor de Sb contiene Sb_4 molecular. A temperatura y presión ambiente, As, Sb y Bi son sólidos grises con estructuras de red que se parecen a las del fósforo negro (Figura 14.3c). Al bajar en el grupo, aunque las distancias de enlace intracapa aumentan como era de esperar, no tiene lugar un aumento similar en el espacio intercapa y el número de coordinación de cada átomo cambia en efecto de 3 (Figura 14.3c) a 6 (tres átomos en una capa y tres en la siguiente).

Arsénico, antimonio y bismuto se queman en el aire (Ecuación 14.11) y se combinan con los halógenos (*véase*).

$$4M + 3O_2 \xrightarrow{\Delta} 2M_2O_3 \qquad M = As, Sb \text{ o } Bi \qquad (14.11)$$

No son atacados por ácidos no oxidantes pero reaccionan con HNO_3 concentrado para dar H_3AsO_4 (As_2O_5 hidratado), Sb_2O_5 hidratado y $Bi(NO_3)_3$ respectivamente y con H_2SO_4 concentrado para producir As_4O_6, $Sb_2(SO_4)_3$ y $Bi_2(SO_4)_3$ respectivamente. Ninguno de los elementos reacciona con álcali acuoso, pero el As es atacado por NaOH fundido (Ecuación 14.12).

$$2As + 6NaOH \rightarrow 2Na_3AsO_3 + 3H_2 \qquad (14.12)$$

14.5 Hidruros

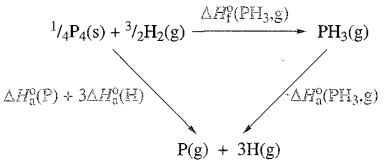
Trihidruros, EH_3 (E = N, P, As, Sb y Bi)

Todos los elementos del grupo 15 forman un trihidruro cuyas propiedades seleccionadas se dan en la Tabla 14.4; la falta de datos para BiH_3 proviene de su inestabilidad. La variación en el punto de ebullición (Figura 9.6b, Tabla 14.4) es una de las pruebas más contundentes de la formación de enlace de hidrógeno por el nitrógeno. Pruebas adicionales vienen del hecho de que el NH_3 tiene un valor mayor de ΔH°_{vap} y de tensión superficial que los últimos trihidruros. La estabilidad térmica de estos compuestos disminuye al bajar en el grupo (BiH_3 descompone por encima de 228 K) y esta tendencia se refleja en los términos de entalpía de enlace (Tabla 14.3). El amoniaco es el único trihidruro que posee un valor negativo de ΔH°_f (Tabla 14.4).

Ejemplo resuelto 14.2 Entalpías de enlace en los hidruros del grupo 15

Dado que ΔH°_f (298 K) para $PH_3(g)$ es $+5.4$ kJ mol^{-1}, calcular el valor del término de entalpía de enlace P–H en PH_3. [Otros datos: *véase* Apéndice 10.]

Construir el ciclo de Hess adecuado teniendo en cuenta que el término de entalpía de enlace P–H puede ser determinado a partir de la entalpía de atomización estándar de $PH_3(g)$.



$$\Delta H^\circ_f (PH_3, g) + \Delta H^\circ_f (PH_3, g) = \Delta H^\circ_a (P, g) + 3\Delta H^\circ_a (PH_3, g)$$

Las entalpías de atomización estándar de los elementos se dan en el .

$$\Delta H^\circ_a (PH_3, g) = \Delta H^\circ_a (P, g) + 3\Delta H^\circ_a (PH_3, g) - \Delta H^\circ_f (PH_3, g)$$
$$= 315 + 3(218) - 5.4$$
$$= 963.6 = 964 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (hasta 3 cifras significativas)}$$

$$\text{término de entalpía de enlace P–H} = \frac{964}{3} = 321 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ejercicios de autoevaluación

1. Utilizando los datos de la *Tabla 14.3* y el *Apéndice 10*, calcular el valor de ΔH°_f (NH_3, g). [*Respuesta* -46 kJ mol^{-1}]
2. Calcular el valor para el término de entalpía de enlace Bi–H en BiH_3 utilizando los datos de la *Tabla 14.4* y el *Apéndice 10*. [*Respuesta* 196 kJ mol^{-1}]
3. Utilizar los datos de la *Tabla 14.4* y el *Apéndice 10* para calcular el término de entalpía de enlace As-H en AsH_3. [*Respuesta* 297 kJ mol^{-1}]

El amoniaco se obtiene por acción de H_2O sobre los nitruros de Li o Mg (Ecuación 14.13), calentando sales de $[NH_4]^+$ con base (por ejemplo, Reacción 14.14) o por reducción de un nitrato o un nitrito en disolución alcalina con Zn o Al (por ejemplo, Reacción 14.15).

Tabla 14.4 Datos seleccionados para los trihidruros del grupo 15, EH_3.

	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
Nombre (recomendado por la IUPAC)‡	Amoniaco (azano)	Fosfina (fosfano)	Arsina (arsano)	Estibina (estibano)	Bismutano
Punto de fusión/K	195.5	140	157	185	206
Punto de ebullición/K	240	185.5	210.5	256	290*
ΔH°_{vap} (bp)/kJ mol^{-1}	23.3	14.6	16.7	21.3	—
ΔH°_f (298 K)/kJ mol^{-1}	-45.9	5.4	66.4	145.1	277*
Momento dipolar/D	1.47	0.57	0.20	0.12	—
Distancia de enlace E–H/pm	101.2	142.0	151.1	170.4	—
∠H–E–H/grados	106.7	93.3	92.1	91.6	—

‡ Normalmente se utilizan los nombres comunes para los cuatro primeros trihidruros del grupo; bismutano es el nombre IUPAC y no se recomienda nombre común.
* Valor estimado.

$$Li_3N + 3H_2O \rightarrow NH_3 + 3LiOH \quad (14.3)$$

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O \quad (14.14)$$

$$[NO_3]^- + 4Zn + 6H_2O + 7[OH]^- \rightarrow NH_3 + 4[Zn(OH)_4]^{2-} \quad (14.15)$$

Los trihidruros de los últimos elementos se preparan mejor por el Método 14.16 o por hidrólisis ácida de fosfuros, arseniuros, antimoniuros o bismuturos (por ejemplo, Reacción 14.17). La fosfina puede prepararse también por la Reacción 14.18, siendo preparado $[PH_4]I$ a partir de P_2I_4 (*véase*).

$$ECl_3 \xrightarrow{Li[AlH_4] \text{ en } Et_2O} EH_3 \quad E = P, As, Sb, Bi \quad (14.16)$$

$$Ca_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 2PH_3 + 3Ca(OH)_2 \quad (14.17)$$

$$[PH_4]I + KOH \rightarrow PH_3 + KI + H_2O \quad (14.18)$$

La fabricación industrial del NH_3 (*véase*) implica el proceso Haber (Reacción 14.19) y la fabricación del H_2 (*véase*) requerido contribuye de manera apreciable al coste total del proceso.

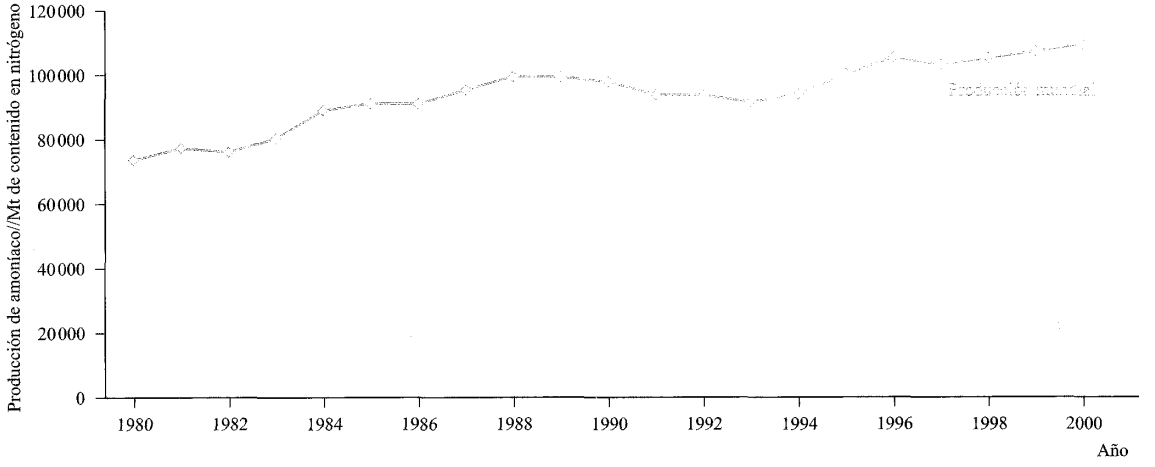
$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \quad \begin{cases} \Delta H_r^\circ\ (298\ K) = -92\ kJ\ mol^{-1} \\ \Delta H_r^\circ\ (298\ K) = -33\ kJ\ mol^{-1} \end{cases} \quad (14.19)$$

El proceso Haber es una aplicación clásica de los principios fisicoquímicos a un sistema en equilibrio. La disminución del número de moles de gas significa que ΔS_r° (298 K) es negativa. Para la viabilidad industrial, el NH_3 debe formarse con óptimo rendimiento *y* a una velocidad razonable; el aumento de la temperatura aumenta la velocidad de reacción pero disminuye el rendimiento ya que la reacción en sentido directo es exotérmica. A una temperatura determinada, tanto el rendimiento del equilibrio como la velocidad de la reacción se aumentan trabajando a presiones elevadas; la presencia de un catalizador adecuado (*véase*) también aumenta la velocidad; la etapa determinante de la velocidad es la disociación de N_2 en átomos de N que se adsorben en el catalizador por quimisorción. Las condi-

APLICACIONES

Cuadro 14.3 Amoníaco, un gigante industrial

El amoniaco se fabrica a una escala enorme, siendo los principales productores China, EEUU, India y Rusia. El gráfico siguiente muestra la tendencia en la producción mundial y en EEUU del NH_3 entre 1980 y 2000.



[Datos: US Geological Survey]

La agricultura requiere enormes cantidades de fertilizantes para complementar los nutrientes del suelo; esto resulta crítico cuando se utiliza la misma tierra año tras año para la producción de cultivos. Nutrientes esenciales son N, P, K (los tres que se necesitan en mayor cantidad), Ca, Mg y S, además de elementos traza. En 2002, en EEUU el uso directo y su conversión en otros fertilizantes nitrogenados representaron $\approx$88% de todo el NH_3 producido. Además del propio NH_3, el compuesto rico en nitrógeno $CO(NH_2)_2$ (urea) es de una importancia primordial junto con $[NH_4][NO_3]$ y $[NH_4]_2[HPO_4]$ (que tiene la ventaja de proporcionar nutrientes tanto de N como de P); el $[NH_4]_2[SO_4]$ representa una parte menor del mercado. El 12% restante de NH_3 producido se utilizó en la industria de las fibras sintéticas (por ejemplo, nailon-6, nailon-6,6 y rayón), fabricación de explosivos (*véanse* Estructuras **14.1** y **14.2**), resinas y productos químicos diversos.

Los fertilizantes que contienen fósforo se destacan en el **Cuadro 14.11**.

ciones óptimas de reacción son $T = 723$ K, $P = 202\,600$ kPa y, como catalizador heterogéneo, Fe_3O_4 mezclado con K_2O, SiO_2 y Al_2O_3; el Fe_3O_4 es reducido para dar el Fe α, catalíticamente activo. El NH_3 formado es o bien licuado o disuelto en H_2O para formar una disolución saturada de gravedad específica 0.880.

Ejemplo resuelto 14.3 Termodinámica de la formación del NH_3

Para el equilibrio:

$$\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$$

los valores de ΔH_r° (298 K) y ΔG_r° (298 K) son -45.9 y -16.4 kJ mol^{-1}, respectivamente. Calcular ΔS_r° (298 K) y comentar el valor.

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

$$\Delta S_r^\circ = \frac{\Delta H_r^\circ - \Delta G_r^\circ}{T}$$

$$= \frac{-45.9 - (-16.4)}{298}$$

$$= -0.0990 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -99.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

El valor negativo es consistente con una disminución en el número de moles de gas al ir de izquierda a derecha en el equilibrio.

Ejercicios de autoevaluación

Estos ejercicios se refieren todos al equilibrio dado en el ejemplo resuelto.

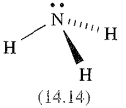
1. Determinar $\ln K$ a 298 K. [*Respuesta* 6.62]

2. A 700 K, ΔH_r° y ΔG_r° son -52.7 y $+27.2$ kJ mol^{-1}, respectivamente. Determinar el valor de ΔS_r° en estas condiciones. [*Respuesta* -114 J K^{-1} mol^{-1}]

3. Determinar $\ln K$ a 700 K. [*Respuesta* -4.67]

4. Comentar la respuesta a la cuestión 3, dado que la temperatura óptima para la síntesis industrial del NH_3 es 723 K.

El amoniaco es un gas incoloro con un olor acre; La Tabla 14.4 recoge propiedades seleccionadas y datos estructurales para la molécula piramidal trigonal **14.14**, para la cual la barrera de inversión es muy baja (24 kJ mol^{-1}). Los productos de oxidación del NH_3 dependen de las condiciones. La Reacción 14.20 ocurre por combustión en O_2, pero a $\approx$1200 K en presencia de un catalizador de Pt/Rh y un tiempo de contacto de $\approx$1 ms, tiene lugar la Reacción 14.21, menos exotérmica. Esta reacción forma parte del proceso de fabricación del HNO_3 (*véase*).



(14.14)

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O \qquad (14.20)$$

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt/Rh} 4NO + 6H_2O \qquad (14.21)$$

La solubilidad del NH_3 en agua es mayor que la de cualquier otro gas, sin duda por la formación de enlaces de hidrógeno entre NH_3 y H_2O. La constante de equilibrio (a 298 K) para la Reacción 14.22 muestra que casi todo el NH_3 disuelto está *sin ionizar*, lo que está de acuerdo con el hecho de que incluso las disoluciones diluidas retienen el característico olor del NH_3. Como $K_w = 10^{-14}$, de ahí se deduce que las disoluciones acuosas de las sales de $[NH_4]^+$ de ácidos fuertes (por ejemplo, NH_4Cl) son ligeramente ácidas (Ecuación 14.23). (*véase* para cálculos relacionados con los Equilibrios 14.22 y 14.23, y para la relación entre pK_a y pK_b.)

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [NH_4]^+(aq) + [OH]^-(aq)$$

$$K_b = 1.8 \times 10^{-5} \qquad (14.22)$$

$$[NH_4]^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + NH_3(aq)$$

$$K_a = 5.6 \times 10^{-10} \qquad (14.23)$$

Las sales de amonio se preparan fácilmente por reacciones de neutralización, por ejemplo Ecuación 14.24. Las síntesis industriales se llevan a cabo utilizando el proceso Solvay (Figura 10.5) o por las Reacciones 14.25 y 14.26; el sulfato y el nitrato de amonio son fertilizantes importantes y el NH_4NO_3 es un componente de algunos explosivos (*véase*).

$$NH_3 + HBr \rightarrow NH_4Br \qquad (14.24)$$

$$CaSO_4 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + [NH_4]_2[SO_4] \qquad (14.25)$$

$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 \qquad (14.26)$$

La detonación del NH_4NO_3 puede ser iniciada por otra explosión y el perclorato de amonio es de forma análoga metaestable con respecto a la oxidación del catión $[NH_4]^+$ por el anión; el NH_4ClO_4 se utiliza en propelentes sólidos para cohetes, por ejemplo en el cohete propulsor de la lanzadera espacial. El «carbonato de amonio técnico» (utilizado en sales aromáticas) es en realidad una mezcla de $[NH_4][HCO_3]$ y $[NH_4][NH_2CO_2]$ (carbamato de amonio); este último se prepara pasando NH_3, CO_2 y vapor a una cámara de plomo y huele fuertemente a NH_3 porque el ácido carbámico es un ácido muy débil (Esquema 14.27). El ácido carbámico puro (H_2NCO_2H) no ha sido aislado; el compuesto se disocia completamente a 332 K.

$$\underbrace{[NH_4]^+(aq) + [H_2NCO_2]^-(aq)}$$

$$\rightleftharpoons NH_3(aq) + \{H_2NCO_2H(aq)\}$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$NH_3(aq) + CO_2(aq) \qquad (14.27)$$

Las sales de amonio con frecuencia cristalizan en redes similares a las de las correspondientes sales de K^+, Rb^+ o Cs^+. El ion $[NH_4]^+$ puede considerarse aproximado a una esfera (*véase*

APLICACIONES

Cuadro 14.4 Descomposición térmica de arsina y estibina: el ensayo de Marsh

La descomposición térmica de AsH_3 y SbH_3 es la base del ensayo de Marsh, que proporciona un ejemplo clásico de técnica analítica importante en la ciencia forense. El material con arsénico o antimonio se convierte primero en AsH_3 o SbH_3 (por ejemplo, por tratamiento con Zn y ácido, liberando H_2 y el trihidruro). El consiguiente paso de la mezcla gaseosa a través de un tubo caliente causa la descomposición de los hidruros, formándose depósitos de color negro-marrón de los elementos:

$$2EH_3(g) \xrightarrow{\Delta} 2E(s) + 3H_2(g) \qquad E = As \text{ o } Sb$$

Si están presentes ambos, As y Sb, la posición relativa de los depósitos establece su identidad; la menor estabilidad térmica de SbH_3 significa que se descompone antes que AsH_3 en el tubo. El tratamiento de los residuos con NaOCl acuoso también los distingue ya que solo se disuelve el arsénico:

$$10NaOCl + As_4 + 6H_2O \rightarrow 4H_3AsO_4 + 10NaCl$$

) con $r_{ion} = 150$ pm, valor similar al del Rb^+. Sin embargo, si en estado sólido hay posibilidades de que los iones $[NH_4]^+$ estén implicados en enlace de hidrógeno, las sales de amonio adoptan estructuras diferentes a las de sus análogos de metales alcalinos, por ejemplo NH_4F posee una red de wurtzita en lugar de NaCl. La mayoría de las sales de $[NH_4]^+$ son solubles en agua, siendo un factor que contribuye el enlace de hidrógeno entre $[NH_4]^+$ y H_2O. Una excepción es $[NH_4]_2[PtCl_6]$.

La fosfina (Tabla 14.4) es un gas incoloro extremadamente tóxico que es mucho menos soluble en agua que el NH_3. El enlace P–H no es lo suficientemente polar para formar enlaces de hidrógeno con el H_2O. A diferencia de NH_3, las disoluciones acuosas de PH_3 son neutras, pero en NH_3 líquido, PH_3 actúa como un ácido (por ejemplo, Ecuación 14.28).

$$K + PH_3 \xrightarrow{NH_3 \text{ líquido}} K^+ + [PH_2]^- + \tfrac{1}{2}H_2 \qquad (14.28)$$

Los haluros de fosfonio, PH_4X, se forman por tratamiento de PH_3 con HX pero solo el yoduro es estable en condiciones ambiente. El cloruro es inestable por encima de 243 K y el bromuro se descompone a 273 K. El ion $[PH_4]^+$ se descompone con el agua (Ecuación 14.29). La fosfina actúa como base de Lewis y se conocen una variedad de aductos (incluyendo los de centros metálicos del bloque *d* en estado de oxidación bajo). Entre los ejemplos, están $H_3B \cdot PH_3$, $Cl_3B \cdot PH_3$, $Ni(PH_3)_4$ (se descompone por encima de 243 K) y $Ni(CO)_2(PH_3)_2$. La combustión de PH_3 da H_3PO_4.

$$[PH_4]^+ + H_2O \rightarrow PH_3 + [H_3O]^+ \qquad (14.29)$$

Los hidruros AsH_3 y SbH_3 se parecen a PH_3 (Tabla 14.4) pero son menos estables con respecto a la descomposición en sus elementos. Tanto AsH_3 como SbH_3 son gases muy tóxicos y el SbH_3 es propenso a explotar. Son menos básicos que PH_3 pero pueden ser protonados con HF en presencia de AsF_5 o SbF_5 (Ecuación 14.30). Las sales $[AsH_4][AsF_6]$, $[AsH_4][SbF_6]$ y $[SbH_4][SbF_6]$ forman cristales sensibles al aire y a la humedad que descomponen bastante por debajo de 298 K.

$$AsH_3 + HF + AsF_5 \rightarrow [AsH_4]^+ + [AsF_6]^- \qquad (14.30)$$

Hidruros E_2H_4 (E = N, P, As)

La hidrazina, N_2H_4, es un líquido incoloro (pf 275 K, pe 386 K), miscible en agua y en una variedad de disolventes orgánicos y es corrosivo y tóxico; sus vapores forman mezclas explosivas con el aire. Aunque ΔH_f° (N_2H_4, 298 K) = +50.6 kJ mol^{-1}, N_2H_4 a temperatura ambiente es estable *cinéticamente* con respecto a N_2 y H_2. Los derivados alquílicos de la hidrazina (*véase*) se han utilizado como combustibles en cohetes, por ejemplo, combinados con N_2O_4 en las misiones del Apolo.[†] N_2H_4 se utiliza en la industria agrícola y de los plásticos y en la eliminación de O_2 de calderas de agua industriales para minimizar la corrosión (la reacción da N_2 y H_2O). La hidrazina se obtiene por la reacción de Raschig (base de la síntesis industrial) que supone la oxidación parcial del NH_3 (Ecuación 14.31). Se añade cola o gelatina para inhibir la Reacción lateral 14.32 que, de otra forma, consumiría la N_2H_4 que va formándose; el aditivo elimina trazas de iones metálicos que catalizan la Reacción 14.32.

$$\left.\begin{array}{ll} NH_3 + NaOCl \rightarrow NH_2Cl + NaOH & \textit{rápida} \\ NH_3 + NH_2Cl + NaOH \rightarrow N_2H_4 + NaCl + H_2O & \textit{lenta} \end{array}\right\} \qquad (14.31)$$

$$2NH_2Cl + N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2NH_4Cl \qquad (14.32)$$

La hidrazina se obtiene por el proceso Raschig como monohidrato y se utiliza en esta forma para muchas aplicaciones. La deshidratación es difícil y los métodos directos para producir N_2H_4 anhidra incluyen la Reacción 14.33.

$$2NH_3 + [N_2H_5][HSO_4] \rightarrow N_2H_4 + [NH_4]_2[SO_4] \qquad (14.33)$$

En disolución acuosa, N_2H_4 forma normalmente sales de $[N_2H_5]^+$ (hidrazinio), pero algunas sales de $[N_2H_6]^{2+}$ han sido aisladas, por ejemplo $[N_2H_6][SO_4]$. Los valores de pK_b para la hidrazina se dan en las Ecuaciones 14.34 y 14.35 y la primera

[†] O. de Bonn, A. Hammerl, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Piotrowski and H. Zewen (2001) *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 627, p. 2011 – «Residuos del bipropelente para el motor del cohete: nitrato de metilhidrazinio y nitrato de *N,N*-metilhidrazinio».

etapa muestra que N_2H_4 es una base más débil que el NH_3 (Ecuación 14.22).

$$N_2H_4(aq) + H_2O \rightleftharpoons [N_2H_5]^+ + [OH]^- \quad K_b(1) = 8.9 \times 10^{-7} \quad (14.34)$$

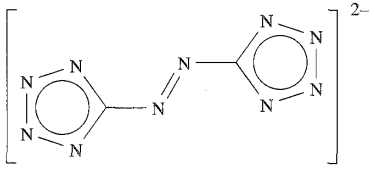
$$[N_2H_5]^+(aq) + H_2O \rightleftharpoons [N_2H_6]^{2+} + [OH]^- \quad K_b(2) \approx 10^{-14} \quad (14.35)$$

Tanto N_2H_4 como $[N_2H_5]^+$ son reductores y la Reacción 14.36 se utiliza para la determinación de hidrazina.

$$N_2H_4 + KIO_3 + 2HCl \rightarrow N_2 + KCl + ICl + 3H_2O \quad (14.36)$$

Ya se ha mencionado que el uso de N_2H_4 en combustibles para cohetes. La energía almacenada en explosivos y propelentes («materiales con elevada densidad de energía») normalmente se origina por la oxidación de un esqueleto orgánico o por una elevada entalpía de formación positiva inherente. Para la sal de hidrazinio $[N_2H_5]_2$[**14.15**] (preparada según la Reacción 14.37), ΔH_f° (s,298 K) = +858 kJ mol^{-1} (o 3.7 kJ g^{-1}), haciendo de $[N_2H_5]_2$[**14.15**] un ejemplo espectacular de material con elevada densidad de energía.

$$Ba[\mathbf{14.15}] + [N_2H_5]_2[SO_4] \rightarrow [N_2H_5]_2[\mathbf{14.15}] \cdot 2H_2O$$
$$\xrightarrow{373\ K,\ a\ vacío} [N_2H_5]_2[\mathbf{14.15}] \quad (14.37)$$



(14.15)

La Figura 14.4a muestra la estructura de N_2H_4; la conformación *gauche* (Figura 14.4a y 14.4b) también es adoptada por P_2H_4 en fase gas. En estado sólido, P_2H_4 tiene una conformación alternada (Figura 14.4c) mientras que el compuesto relacionado N_2F_4 presenta ambas conformaciones. No se observa la conformación eclipsada (que minimizaría las repulsiones par solitario-par solitario).

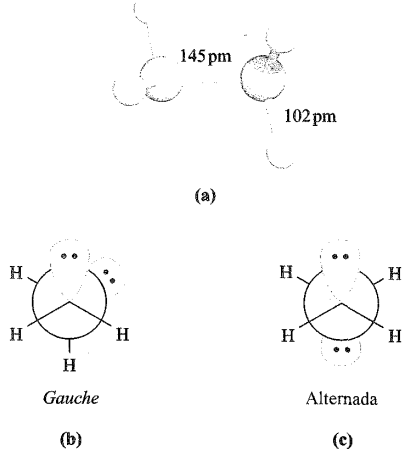


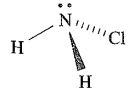
Fig. 14.4 (a) Estructura de N_2H_4 y proyecciones de Newman mostrando (b) la conformación *gauche* observada y (c) la posible conformación alternada. Una conformación eclipsada también es posible.

El difosfano, P_2H_4, es un líquido incoloro (pf 174 K, pe 329 K) y es tóxico e inflamable espontáneamente; al calentarlo, forma fosfanos superiores. El difosfano se forma como producto minoritario en varias reacciones en las que se prepara PH_3 (por ejemplo, Reacción 14.9) y puede separarse de PH_3 por condensación en una mezcla frigorífica. No muestra propiedades básicas.

El ion $[P_3H_3]^{2-}$ se forma en la Reacción 14.38 y se estabiliza por coordinación con el centro de sodio en $[Na(NH_3)_3(P_3H_3)]^-$. En estado sólido, los átomos de H en $[P_3H_3]^{2-}$ están en configuración todo *trans* (Figura 14.5).

$$5Na + 0.75P_4 + 11NH_3$$
$$\xrightarrow{Na\ en\ líquido\ NH_3,\ 238\ K} [Na(NH_3)_5]^+[Na(NH_3)_3(P_3H_3)]^-$$
$$+ 3NaNH_2 \quad (14.38)$$

Cloramina e hidroxilamina



(14.16)

La reacción de NH_3 y Cl_2 (diluido en N_2) o NaOCl acuoso (la primera etapa de la Reacción 14.31) da cloramina, **14.16**, el compuesto responsable del olor de agua que contiene materia nitrogenada, que ha sido esterilizada con Cl_2. La cloramina es inestable y violentamente explosiva y se maneja normalmente en disolución diluida (por ejemplo, en H_2O o Et_2O). Su reacción con Me_2NH (Ecuación 14.39) da el combustible para cohetes 1,1-dimetilhidrazina.

$$NH_2Cl + 2Me_2NH \rightarrow Me_2NNH_2 + [Me_2NH_2]Cl \quad (14.39)$$

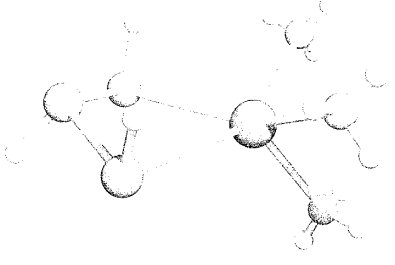


Fig. 14.5 Estructura en estado sólido (difracción de rayos X a 123 K) del anión en $[Na(NH_3)_5]^+[Na(NH_3)_3(P_3H_3)]^-$ [N. Korber *et al.* (2001) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 1165]. Dos de los tres átomos de P se coordinan con el centro de sodio (Na–P = 308 pm). Código de colores: P, naranja; Na, morado; N, azul; H, blanco.

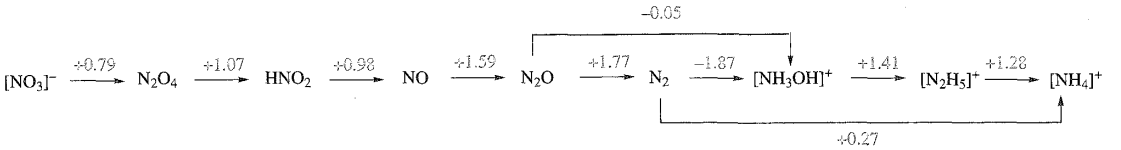


Fig. 14.6 Diagrama de potencial para el nitrógeno a pH = 0. El diagrama de Frost-Ebsworth para el nitrógeno se da en la Figura 7.4c.

La reacción 14.40 es una de las varias rutas a la hidroxilamina, NH_2OH, que se maneja normalmente como sal (por ejemplo, el sulfato) o en disolución acuosa. La base libre puede obtenerse a partir de sus sales por tratamiento con NaOMe en MeOH.

$$2NO + 3H_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{catalizador de carbono-platino}} [NH_3OH]_2[SO_4] \qquad (14.40)$$

El NH_2OH puro forma cristales higroscópicos (*véase*), que funden a 306 K y explotan a temperatura más elevada. Es una base más débil que NH_3 o N_2H_4. Muchas de sus reacciones se originan por la gran variedad de reacciones redox en las cuales participa en disolución acuosa, por ejemplo reduce Fe(III) en disolución ácida (Ecuación 14.41) pero oxida Fe(II) en presencia de álcali (Ecuación 14.42).

$$2NH_2OH + 4Fe^{3+} \rightarrow N_2O + 4Fe^{2+} + H_2O + 4H^+ \qquad (14.41)$$

$$NH_2OH + 2Fe(OH)_2 + H_2O \rightarrow NH_3 + 2Fe(OH)_3 \qquad (14.42)$$

Los agentes oxidantes más fuertes (por ejemplo, $[BrO_3]^-$) oxidan NH_2OH a HNO_3. La formación de N_2O en la mayoría de las oxidaciones de NH_2OH es un ejemplo interesante del triunfo de los factores cinéticos sobre los termodinámicos. La consideración del diagrama de potencial (*véase*) de la Figura 14.6 muestra que, basándose en la termodinámica, el producto esperado de la acción de oxidantes débiles sobre $[NH_3OH]^+$ (es decir, NH_2OH en disolución ácida) sería N_2, pero parece que la reacción transcurre en etapas 14.43. Un uso de NH_2OH es como antioxidante en reveladores fotográficos.

$$\left.\begin{aligned} NH_2OH &\rightarrow NOH + 2H^+ + 2e^- \\ 2NOH &\rightarrow HON = NOH \\ HON = NOH &\rightarrow N_2O + H_2O \end{aligned}\right\} \qquad (14.43)$$

La Figura 14.6 muestra también que, a pH = 0, $[NH_3OH]^+$ es inestable con respecto a la desproporcionación en N_2 y $[NH_4]^+$ o $[N_2H_5]^+$; de hecho, la hidroxilamina se descompone lentamente en N_2 y NH_3.

Ejemplo resuelto 14.4 Uso de los diagramas de potencial y de Frost-Ebsworth

(a) Utilizar los datos de la Figura 14.6 para calcular ΔG° (298 K) para el siguiente proceso de reducción.

$$2[NH_3OH]^+(aq) + H^+(aq) + 2e^- \rightarrow [N_2H_5]^+(aq) + 2H_2O(l)$$

(b) Estimar ΔG° (298 K) para el mismo proceso utilizando el diagrama de Frost-Ebsworth de la *Figura 7.4c*.

(a) A partir del diagrama de potencial, E° para esta semirreacción es +1.41 V.

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -zFE^\circ \\ &= -2 \times (96\,485 \times 10^{-3}) \times 1.41 \\ &= -272 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

(b) El gradiente de la línea que une los puntos para $[NH_3OH]^+$ y $[N_2H_5]^+$

$$\approx \frac{1.9 - 0.5}{1} = 1.4 \text{ V}$$

$$E^\circ = \frac{\text{Gradiente de línea}}{\text{Número de electrones transferidos por mol de N}}$$

$$= \frac{1.4}{1} = 1.4 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -zFE^\circ \\ &= -2 \times (96\,485 \times 10^{-3}) \times 1.4 \\ &= -270 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Ejercicios de autoevaluación:

1. Explicar cómo ilustra el diagrama de Frost-Ebsworth para el nitrógeno (Figura 7.4c) que $[NH_3OH]^+$ (a pH 0) es inestable con respecto a la desproporcionación.
[*Respuesta véase* la lista de puntos en la *Sección 7.6*]

2. Utilizar los datos de la Figura 14.6 para calcular E° para el proceso de reducción:
$$[NO_2]^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$$
[*Respuesta* +0.95 V]

3. En disolución básica (pH = 14), E° para el proceso siguiente es +0.15 V. Calcular ΔG° (298 K) para el proceso de reducción.
$$2[NO_2]^-(aq) + 3H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons N_2O(g) + 6[OH]^-(aq)$$
[*Respuesta* −58 kJ mol^{-1}]

Más problemas relevantes pueden encontrarse en el *Ejemplo resuelto 7.8*.

Azida de hidrógeno y sales de azida

La azida de sodio, NaN_3, se obtiene a partir de amiduro de sodio fundido según la Reacción 14.44 (o por reacción de $NaNH_2$ con $NaNO_3$ a 450 K); el tratamiento de NaN_3 con H_2SO_4 da azida de hidrógeno, HN_3.

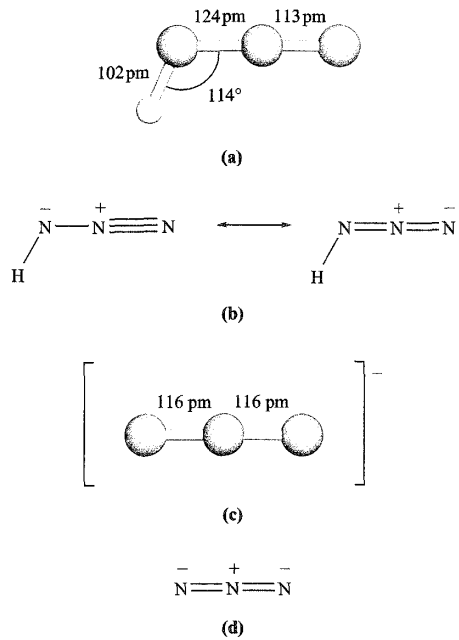


Fig. 14.7 (a) Estructura de HN_3, (b) principales formas de resonancia que contribuyen en HN_3, (c) estructura del ion azida (el ion es simétrico pero las distancias de enlace varían ligeramente en las diferentes sales) y (d) principal estructura de resonancia de $[N_3]^-$. Código de colores: N, azul; H, blanco.

$$2NaNH_2 + N_2O \xrightarrow{460\ K} NaN_3 + NaOH + NH_3 \quad (14.44)$$

La azida de hidrógeno (ácido hidrazoico) es un líquido incoloro (pf 193 K, pe 309 K); es peligrosamente explosivo (ΔH_f° (1,298 K) = +264 kJ mol^{-1}) y muy venenoso. Las disoluciones acuosas de HN_3 son débilmente ácidas (Ecuación 14.45).

$$HN_3 + H_2O \rightleftharpoons [H_3O]^+ + [N_3]^- \qquad pK_a = 4.75 \quad (14.45)$$

La estructura de HN_3 se muestra en la Figura 14.7a y la consideración de las estructuras de resonancia de la Figura 14.7b proporciona una explicación para la asimetría de la unidad NNN. El ion azida es isoelectrónico de CO_2 y la estructura simétrica de $[N_3]^-$ (Figura 14.7c) está de acuerdo con la descripción del enlace en la Figura 14.7d. Se conocen una variedad de sales de azida; las azidas de Ag(I), Cu(II) y Pb(II), que son insolubles en agua, son explosivas y se utiliza $Pb(N_3)_2$ como iniciador para explosivos menos sensibles. Por otra parte, las azidas de metales del grupo 1 se descomponen silenciosamente al calentar (Ecuaciones 10.2 y 14.4). La reacción entre NaN_3 y Me_3SiCl da el compuesto covalente Me_3SiN_3 que es un reactivo de utilidad en síntesis orgánica. La Reacción 14.46 ocurre cuando Me_3SiN_3 se trata con $[PPh_4]^+[N_3]^-$ en presencia de etanol. El anión $[N_3HN_3]^-$ del producto se estabiliza por enlace de hidrógeno (compárese con $[FHF]^-$, *véase*). Aunque la posición del átomo de H en el anión no se conoce con gran precisión, los parámetros estructurales para la estructura en estado sólido de $[PPh_4][N_3HN_3]$

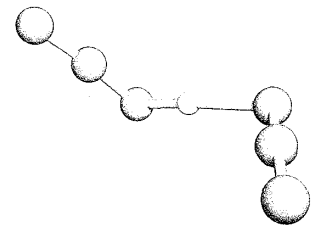


Fig. 14.8 Estructura en estado sólido (difracción de rayos X a 203 K) del anión en $[PPh_4]^+[N_3HN_3]^-$ [B. Neumüller *et al.* (1999) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 625, p. 1243]. Código de colores: N, azul; H, blanco.

(Figura 14.8) son lo suficientemente precisos para confirmar una interacción asimétrica N–H···N (N···N = 272 pm).

$$[PPh_4][N_3] + Me_3SiN_3 + EtOH \rightarrow [PPh_4][N_3HN_3] + Me_3SiOEt \quad (14.46)$$

El grupo azida, como CN^- (aunque en menor extensión), muestra similitudes con un halógeno y es otro ejemplo de pseudohalógeno (*véase*). Sin embargo, no se ha preparado todavía una molécula N_6 (es decir, un dímero de $N_3^\cdot$ y por tanto un análogo de un halógeno X_2). Como los iones haluro, el ion azida actúa como ligando en una amplia variedad de complejos metálicos, por ejemplo $[Au(N_3)_4]^-$, *trans*-$[TiCl_4(N_3)_2]^{2-}$, *cis*-$[Co(en)_2(N_3)_2]^+$, *trans*-$[Ru(en)_2(N_2)(N_3)]^+$ (que también es un ejemplo de complejo de dinitrógeno, Figura 14.9a) y $[Sn(N_3)_6]^{2-}$ (Figura 14.9b).

La reacción de HN_3 con $[N_2F][AsF_6]$ (preparado por la Reacción 14.63) en HF a 195 K tiene como resultado la formación de $[N_5][AsF_6]$. Diseñar la síntesis de $[N_5]^+$ no fue sencillo. Precursores en los cuales están preformados los enlaces N≡N y N=N son críticos, pero no deberían implicar N_2 gas ya que éste es demasiado inerte. El disolvente HF proporciona un sumidero de

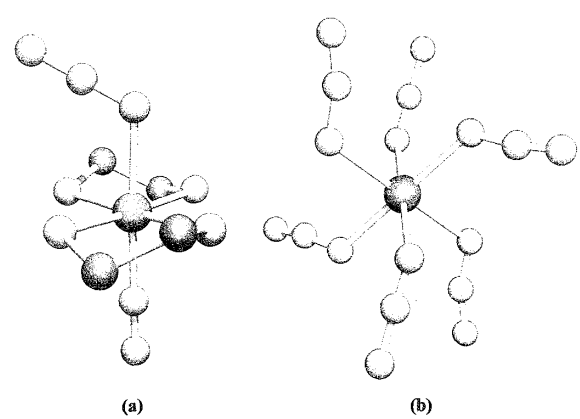


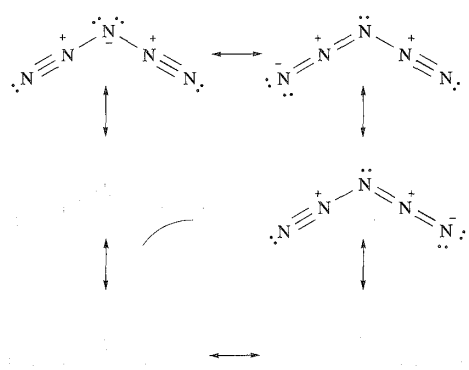
Fig. 14.9 Estructura (difracción de rayos X) de (a) *trans*-$[Ru(en)_2(N_2)(N_3)]^+$ en la sal $[PF_6]^-$ (los átomos de H se han omitido) [B. R. Davis *et al.* (1970) *Inorg. Chem.*, vol. 9, p. 2768] y (b) $[Sn(N_3)_6]^{2-}$ caracterizado estructuralmente como la sal de $[Ph_4P]^+$ [D. Fenske *et al.* (1983) *Z. Naturforsch., Teil B*, vol. 38, p. 1301]. Código de colores: N, azul; Ru, rojo; Sn, marrón; C, gris.

calor para la reacción exotérmica, siendo el producto potencialmente explosivo. Aunque $[N_5][AsF_6]$ fue el primer ejemplo de una sal de $[N_5]^+$ y es por lo tanto de gran interés, no es muy estable y suele explotar. Por el contrario, $[N_5][SbF_6]$ (Ecuación 14.47) es estable a 298 K y es relativamente resistente al impacto. El $[N_5][SbF_6]$ sólido oxida NO, NO_2 y Br_2 (Esquema 14.48) pero no Cl_2 u O_2.

$$[N_2F]^+[SbF_6]^- + HN_3 \xrightarrow[\text{(ii) calentar a 298 K}]{\text{(i) HF líquido, 195 K}} [N_5]^+[SbF_6]^- + HF \qquad (14.47)$$

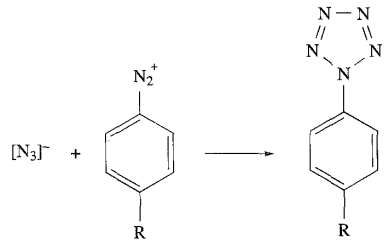
$$[N_5]^+[SbF_6]^- \xrightarrow{NO} [NO]^+[SbF_6]^- + 2.5N_2$$
$$\xrightarrow{NO_2} [NO_2]^+[SbF_6]^- + 2.5N_2 \qquad (14.48)$$
$$\xrightarrow{Br_2} [Br_2]^+[SbF_6]^- + 2.5N_2$$

La reacción de $[N_5][SbF_6]$ con SbF_5 en HF líquido da $[N_5][Sb_2F_{11}]$, cuya estructura en estado sólido ha sido determinada, confirmando un ion $[N_5]^+$ en forma de **V** (ángulo central N–N–N = 111°). Las longitudes de enlace N–N son 111 pm (casi la misma que en N_2) y 130 pm (ligeramente mayores que en MeN=NMe), para el enlace terminal y central, respectivamente. La estabilización por resonancia (Estructuras **14.17**) es un factor clave para la estabilidad de $[N_5]^+$ y proporciona cierto carácter de enlace múltiple a todos los enlaces N–N. Las tres estructuras de resonancia mostradas en azul contienen uno o dos sextetos terminales de átomos de N. Su inclusión ayuda a explicar los ángulos de enlace observados $N_{terminal}$–N–$N_{central}$ de 168°.



(14.17)

La reacción de azida de sodio con sales arildiazonio da arilpentazoles (Ecuación 14.49), a partir de las cuales se ha podido generar el anión cíclico $[N_5]^-$ por fragmentación molecular en un espectrómetro de masas de ionización por electrospray.†



(14.49)

† Para detalles sobre el método de fragmentación y detección, *véase*: A. Vij, J. G. Pavlovich, W. W. Wilson, V. Vij and K. O. Christe (2002) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, p. 3051.

14.6 Nitruros, fosfuros, arseniuros, antimoniuros y bismuturos

Nitruros

No es sencillo clasificar los nitruros pero casi todos ellos se clasifican en uno de los siguientes grupos aunque, como hemos visto con los boruros y carburos, hay que tener cuidado al intentar generalizar:

- nitruros salinos de los metales de los grupos 1 y 2 y del aluminio;
- nitruros con enlace covalente de los elementos del bloque *p* (*véanse* , y para BN, C_2N_2, Si_3N_4, Sn_3N_4 y S_4N_4);
- nitruros intersticiales de metales del bloque *d*;
- pernitruros de los metales del grupo 2.

La clasificación de «nitruro salino» implica la presencia del ion N^{3-} y, como se vio en la Sección 14.1, esto es improbable. Sin embargo, es normal considerar Li_3N, Na_3N (*véase*), Be_3N_2, Mg_3N_2, Ca_3N_2, Ba_3N_2 y AlN en términos de formulaciones iónicas. La hidrólisis de los nitruros salinos libera NH_3. El nitruro de sodio es muy higroscópico y con frecuencia las muestras están contaminadas con NaOH (Reacción 14.50).

$$Na_3N + 3H_2O \rightarrow 3NaOH + NH_3 \qquad (14.50)$$

Entre los nitruros de elementos del bloque *p*, Sn_3N_4 y la fase γ de Si_3N_4 representan los primeros ejemplos de nitruros con estructura de espinela (*véase*).

Los nitruros de metales del bloque *d* son sólidos inertes duros que tienen aspecto metálico, elevado punto de fusión y elevada conductividad eléctrica (*véase*). Pueden prepararse a partir del metal o el hidruro metálico con N_2 o NH_3 a temperatura elevada. La mayor parte poseen estructuras en las que los átomos de nitrógeno ocupan huecos octaédricos en una red metálica con empaquetamiento compacto. La ocupación completa de estos huecos conduce a la estequiometría MN (por ejemplo, TiN, ZrN, HfN, VN, NbN); un empaquetamiento cúbico compacto de los átomos metálicos y una red de NaCl para el nitruro MN está favorecida para metales de los primeros grupos del bloque *d*.

Los pernitruros contienen el ion $[N_2]^{2-}$ y se conocen para bario y estroncio. BaN_2 se prepara a partir de los elementos a una

APLICACIONES

Cuadro 14.5 Aplicaciones industriales de los nitruros metálicos

Los nitruros de los metales del bloque *d* son duros, resistentes al desgaste y al ataque químico, incluyendo la oxidación, y tienen puntos de fusión muy elevados. Estas propiedades hacen que nitruros como TiN, ZrN y HfN sean de gran valor para la protección de herramientas para cortar a alta velocidad. Los recubrimientos aplicados son muy delgados (normalmente $\leqslant 10$ μm), pero no obstante prolongan de manera apreciable la vida de herramientas que operan en las condiciones de trabajo más duras. Los recubrimientos de nitruro pueden aplicarse utilizando la técnica de deposición química de vapor (*véase* **Sección 27.6**), o formando una capa superficial de Fe_3N o Fe_4N haciendo reaccionar la herramienta de acero prefabricada con N_2.

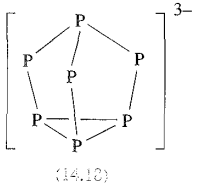
Las capas de TiN, ZrN, HfN o TaN se aplican como barreras de difusión en dispositivos semiconductores. La capa barrera (≈ 100 nm de espesor) se fabrica entre el material semiconductor (por ejemplo, GaAs o Si) y el recubrimiento metálico protector (por ejemplo, Au o Ni) e impide la difusión de átomos metálicos en el dispositivo de GaAs o Si.

Para información relacionada: *véase* la discusión sobre recubrimientos de nitruro de boro, nitruro de silicio y cerámicos en la **Sección 27.6**.

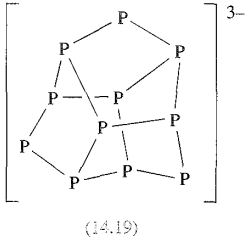
presión de N_2 de 5600 bar a 920 K. Está relacionado estructuralmente con el carburo ThC_2 (*véase*), y contiene iones aislados $[N_2]^{2-}$ con una distancia de enlace N–N de 122 pm, consistente con un enlace N=N. Los nitruros de estroncio SrN_2 y SrN se preparan a partir de Sr_2N a 920 K a presiones de N_2 de 400 y 5500 bar, respectivamente. La estructura de SrN_2 deriva de la estructura en capas del Sr_2N al tener la mitad de los huecos octaédricos entre las capas ocupados por iones $[N_2]^{2-}$. Su formación puede considerarse en términos de N_2 (a presión elevada) que oxida Sr desde un estado de oxidación formal de +1.5 a +2 y la reducción concomitante de N_2 a $[N_2]^{2-}$. A presiones de N_2 más elevadas, todos los huecos octaédricos de la estructura están ocupados por iones $[N_2]^{2-}$ y el producto final, SrN, está mejor formulado como $(Sr^{2+})_4(N^{3-})_2(N_2^{2-})$.

Fosfuros

La mayor parte de los elementos se combina con el fósforo para dar fosfuros binarios; entre las excepciones se encuentran Hg, Pb, Sb, Bi y Te. Los tipos de fosfuros en estado sólido son muy variados,[†] y no es posible una clasificación sencilla. Los fosfuros de los metales del bloque *d* suelen ser compuestos inertes, de aspecto metálico, con puntos de fusión y conductividad eléctrica elevados. Sus fórmulas son a menudo engañosas en términos del estado de oxidación del metal y su estructura puede contener centros de P aislados, grupos P_2 o anillos, cadenas o capas de átomos de P.



(14.18)



(14.19)

Los metales de los grupos 1 y 2 forman compuestos M_3P y M_3P_2 respectivamente que se hidrolizan en el agua y pueden considerarse iónicos. Los metales alcalinos también forman fosfuros que contienen grupos de átomos de P formando cadenas o jaulas, siendo las jaulas $[P_7]^{3-}$ (**14.18**) o $[P_{11}]^{3-}$ (**14.19**); por ejemplo, LiP contiene cadenas helicoidales infinitas, K_4P_3 contiene cadenas $[P_3]^{4-}$, Rb_4P_6 tiene anillos planos $[P_6]^{4-}$, Cs_3P_7 contiene jaulas $[P_7]^{3-}$ y Na_3P_{11} muestra jaulas $[P_{11}]^{3-}$. Los últimos ejemplos son especies ricas en fósforo. Algunos otros miembros de esta clase tales como Ba_3P_{14} y Sr_3P_{14} contienen jaulas $[P_7]^{3-}$, mientras que los fosfuros como BaP_{10}, CuP_7, Ag_3P_{11}, MP_4 (por ejemplo, M = Mn, Tc, Re, Ru, Os) y TlP_5 contienen disposiciones más extensas de átomos de P, dos ejemplos (**14.9** y **14.10**) de estos ya han sido mencionados.

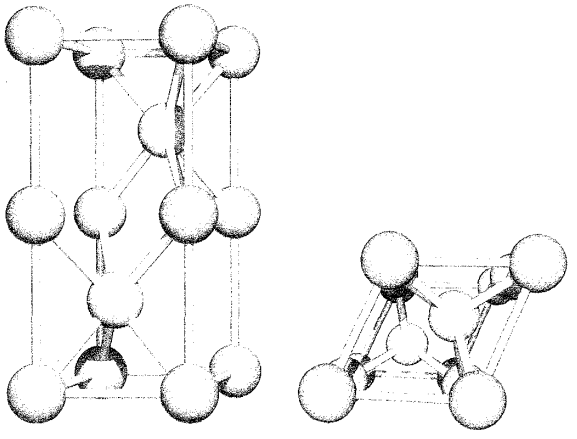
Arseniuros, antimoniuros y bismuturos

Los arseniuros, antimoniuros y bismuturos metálicos pueden prepararse por combinación directa del metal y del elemento del grupo 15. Como los fosfuros, la clasificación no es sencilla y los tipos de estructura varían. La cobertura que se hace aquí es por tanto selectiva.

El arseniuro de galio es un importante semiconductor y cristaliza en la red de la blenda de zinc (*véase*). La hidrólisis lenta tiene lugar en aire húmedo y es esencial proteger del aire los dispositivos semiconductores; el N_2 se utiliza con frecuencia como «gas manta».

El arseniuro de níquel, NiAs, da su nombre a un tipo de estructura bien conocido, siendo adoptada por varios arseniuros, antimoniuros, sulfuros, seleniuros y telururos de metales del bloque *d*. La red puede describirse como una disposición con empaquetamiento hexagonal compacto (hcp) de átomos de As con átomos de Ni ocupando huecos octaédricos. Aunque una descripción así podría evocar el concepto de una red *iónica*, el enlace en NiAs *no* es desde luego puramente iónico. La Figura 14.10 muestra una celda unidad de NiAs. La ubicación de los átomos de Ni en huecos *octaédricos* en la disposición hcp de los átomos de As significa que el ambiente de coordinación de los centros de As es de *prisma trigonal*. Aunque cada átomo de Ni tiene seis vecinos As a 243 pm, hay dos vecinos Ni a una distancia de solo 252 pm (compárese con r_{metal}(Ni) = 125 pm) y hay casi con seguridad enlaces Ni–Ni recorriendo la estructura. Esto concuerda con la observación de que el NiAs conduce la electricidad.

[†] Una descripción detallada está fuera del alcance de este libro; se incluye una revisión excelente en la bibliografía adicional al final del capítulo.



(a) (b)

Fig. 14.10 Dos vistas de la celda unidad (definida por las líneas amarillas) de la red del arseniuro de níquel (NiAs); código de colores: Ni, verde; As, amarillo. La vista (a) resalta el ambiente de coordinación de prisma trigonal de los centros de As, mientras (b) (que muestra (a) desde arriba) ilustra *más claramente que la celda unidad no es un cuboide.*

Los arseniuros y antimoniuros que contienen los iones $[As_7]^{3-}$ y $[Sb_7]^{3-}$ pueden prepararse, por ejemplo, según las Reacciones 14.51 y 14.52. Estos iones de Zintl están relacionados estructuralmente con $[P_7]^{3-}$ (**14.18**).

$$3Ba + 14As \xrightarrow{1070\ K} Ba_3[As_7]_2 \qquad (14.51)$$

$$\text{Na/Sb aleación} \xrightarrow[\text{crypt-222}]{\text{1,2-etanodiamina}} [Na(\text{crypt-222})]_3[Sb_7] \qquad (14.52)$$

Iones de Zintl heteroatómicos que incorporan elementos del grupo 15 están presentes en los compuestos $[K(\text{crypt-222})]_2[Pb_2Sb_2]$, $[K(\text{crypt-222})]_2[GaBi_3]$, $[K(\text{crypt-222})]_2[InBi_3]$ y $[Na(\text{crypt-222})]_3[In_4Bi_5]$, todos ellos preparados (en su mayor parte como solvatos con 1,2-etanodiamina) de manera similar a la Reacción 14.52. Los iones $[Pb_2Sb_2]^{2-}$, $[GaBi_3]^{2-}$ y $[InBi_3]^{2-}$ tienen forma tetraédrica. El ion $[In_4Bi_5]^{3-}$ adopta un antiprisma cuadrado con un tope en el cual los átomos de Bi ocupan la única posición tope y las cuatro posiciones de cara abierta. Estas estructuras son consistentes con las reglas de Wade (*véase*).[†] La síntesis de clúster s de bismuto catiónicos se describió en la Sección 8.12.

Ejemplo resuelto 14.5 Recuento de electrones en iones de Zintl heteroatómicos

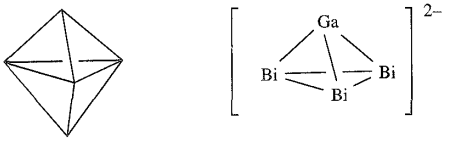
Explicar cómo las reglas de Wade razonan la forma tetraédrica de $[GaBi_3]^{2-}$.

Suponer que cada elemento del grupo principal en el clúster retiene un par de electrones solitario, localizados fuera del clúster (es decir, no implicado en el enlace del clúster).

Los electrones disponibles para el enlace del clúster son los siguientes:

Ga (grupo 13) proporciona un electrón.
Bi (grupo 15) proporciona tres electrones.
La carga global 2- proporciona dos electrones.
Recuento total de electrones en el clúster $= 1 + (3 \times 3) + 2$
$= 12$ electrones.

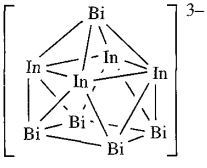
El ion $[GaBi_3]^{2-}$ tiene seis pares de electrones con los cuales unirse a cuatro átomos. $[GaBi_3]^{2-}$ se clasifica por tanto como un *nido*-clúster , basado en una bipirámide trigonal de cinco vértices a la que le falta un vértice. Esto es consistente con la forma tetraédrica observada:



Ejercicios de autoevaluación

1. Explicar cómo las reglas de Wade razonan por qué $[Pb_2Sb_2]^{2-}$ tiene forma tetraédrica. ¿Qué tipo de clúster es $[Pb_2Sb_2]^{2-}$? [*Respuesta* clúster de 6 pares de electrones; *nido*]

2. Explicar por qué la estructura antiprismática cuadrada con un tope para $[In_4Bi_5]^{3-}$ mostrada debajo es consistente con las reglas de Wade. ¿Qué clase de clúster es $[In_4Bi_5]^{3-}$?



[*Respuesta* clúster de 11 pares de electrones; *nido*]

3. En teoría, ¿serían posibles los isómeros para los iones tetraédricos $[Pb_2Sb_2]^{2-}$ y $[InBi_3]^{2-}$? [*Respuesta* No son posibles]

14.7 Haluros, oxohaluros y haluros complejos

Haluros de nitrógeno

El nitrógeno está restringido a un octeto de electrones de valencia y no forma pentahaluros. El hecho de que no se conozcan pentahaluros de nitrógeno se ha atribuido también al impedimento estérico de cinco átomos de halógeno alrededor del átomo de N pequeño. Haluros de nitrógeno importantes son NX_3 (X = F, Cl), N_2F_4 y N_2F_2 para los cuales se dan propiedades se-

[†] Para ejemplos de clúster s relacionados que violan las reglas de Wade, *véase*: L. Xu and S. C. Sevov (2000) *Inorganic Chemistry*, vol. 39, 5383.

Tabla 14.5 Datos seleccionados para los fluoruros y el tricloruro de nitrógeno.

	NF_3	NCl_3	N_2F_4	*cis*-N_2F_2	*trans*-N_2F_2
Punto de fusión/K	66	<233	108.5	<78	101
Punto de ebullición	144	<344; explota a 368	199	167	162
ΔH_f° (298 K)/kJ mol^{-1}	−132.1	230.0	−8.4	69.5	82.0
Momento dipolar/D	0.24	0.39	0.26‡	0.16	0
Distancia de enlace N–N/pm	—	—	149	121	122
Distancia de enlace N–X/pm	137	176	137	141	140
Ángulos de enlace/grados	∠F–N–F 102.5	∠Cl–N–Cl 107	∠F–N–F 103 ∠N–N–F 101	∠N–N–F 114	∠N–N–F 106

‡Conformación *gauche*.

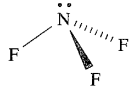
leccionadas en la Tabla 14.5; NBr_3 y NI_3 existen pero no están tan bien caracterizados como NF_3 y NCl_3.

El trifluoruro de nitrógeno se obtiene por la Reacción 14.53 que debe llevarse a cabo de manera controlada o por electrólisis de mezclas anhidras NH_4F/HF.

$$4NH_3 + 3F_2 \xrightarrow{\text{catalizador de Cu}} NF_3 + 3NH_4F \qquad (14.53)$$

NF_3 es el más estable de los trihaluros del nitrógeno siendo el único que tiene un valor negativo de ΔH_f° (Tabla 14.5). Es un gas incoloro resistente al ataque por ácidos y álcalis, pero descompone con H_2 con una chispa (Ecuación 14.54). La resistencia hacia la hidrólisis es paralela a la observada para los tetrahaluros de carbono (Sección 13.8).

$$2NF_3 + 3H_2 \rightarrow N_2 + 6HF \qquad (14.54)$$



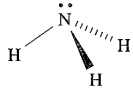
(14.20)

La estructura en fase gas del NF_3 es piramidal trigonal (**14.20**) y el momento dipolar molecular es muy pequeño (Tabla 14.5). A diferencia de NH_3 y PF_3, el NF_3 no muestra propiedades dadoras.

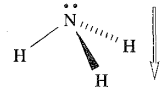
Ejemplo resuelto 14.6 Momentos dipolares en moléculas NX_3

Explicar por qué NH_3 es polar. ¿En qué dirección actúa el momento dipolar?

NH_3 es una molécula piramidal trigonal con un par de electrones solitario en el átomo de N:



Los valores de electronegatividad de Pauling de N y H son 3.0 y 2.2, respectivamente (*véase*) y, por lo tanto, cada enlace N–H es polar en el sentido $N^{\delta-}–H^{\delta+}$. El momento dipolar molecular resultante se ve reforzado por el par de electrones solitario:



(Por convenio SI, la flecha que representa el momento dipolar va de δ^- a δ^+, *véase*).

Ejercicios de autoevaluación

1. Razonar por qué hay una diferencia significativa entre los momentos dipolares de las moléculas en fase gas NH_3 (μ = 1.47 D) y NF_3 (μ = 0.24 D).
[*Respuesta véase* Ejemplo 3 en Sección 1.16]
2. Explicar el hecho de que el momento dipolar de NHF_2 (1.92 D) es mayor que el de NF_3 (0.24 D).
3. Sugerir cómo va a diferir la dirección de los momentos dipolares resultantes en NH_3 y NHF_2. Dar razones para la respuesta.

El tricloruro de nitrógeno es un líquido aceitoso amarillo a 289 K, pero es muy endotérmico y peligrosamente explosivo (Tabla 14.5). La diferencia de estabilidad de NF_3 y NCl_3 reside en la fuerza relativa del enlace N–F sobre N–Cl y de Cl_2 sobre F_2. El tricloruro de nitrógeno puede prepararse por la Reacción 14.55, desplazando el equilibrio hacia la derecha por extracción del NCl_3 con un disolvente orgánico adecuado. Diluido con aire, el NCl_3 se utiliza para decolorar ya que la hidrólisis por la humedad forma HOCl (*véase*). Los álcalis hidrolizan NCl_3 según la Ecuación 14.56.

$$NH_4Cl + 3Cl_2 \rightleftharpoons NCl_3 + 4HCl \qquad (14.55)$$

$$2NCl_3 + 6[OH]^- \rightarrow N_2 + 3[OCl]^- + 3Cl^- + 3H_2O \qquad (14.56)$$

El tribromuro de nitrógeno es más reactivo que NCl_3 y explota a temperaturas de tan solo 175 K. Puede prepararse por la Reacción 14.57, siendo infructuosos los intentos para hacerlo por tratamiento de NCl_3 con Br_2.

$$(Me_3Si)_2NBr + 2BrCl \xrightarrow{\text{en pentano, 186 K}} NBr_3 + 2Me_3SiCl \qquad (14.57)$$

El triyoduro de nitrógeno se ha preparado por reacción de IF con nitruro de boro en $CFCl_3$. Aunque el NI_3 es estable a 77 K y ha sido caracterizado por espectroscopía IR, Raman y ^{15}N-RMN, es muy explosivo a temperaturas más elevadas (ΔH_f° (NI_3,g) = +287 kJ mol^{-1}). La reacción entre NH_3 acuoso concentrado y $[I_3]^-$ da $NH_3 \cdot NI_3$, cuyos cristales negros son peligrosamente explosivos (ΔH_f° ($NH_3 \cdot NI_3$,s) = +146 kJ mol^{-1}) al descomponerse el compuesto en NH_3, N_2 e I_2.

Los fluoruros de nitrógeno N_2F_4 y N_2F_2 pueden obtenerse por medio de las Reacciones 14.58 y 14.59; las propiedades de estos fluoruros se dan en la Tabla 14.5, ambos fluoruros son explosivos.

$$2NF_3 \xrightarrow{\text{Cu, 670 K}} N_2F_4 + CuF_2 \qquad (14.58)$$

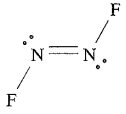
$$2N_2F_4 + 2AlCl_3 \xrightarrow{203\ K} \textit{trans}\text{-}N_2F_2 + 3Cl_2 + N_2 + 2AlF_3$$
$$\textit{trans}\text{-}N_2F_2 \xrightarrow{373\ K} \textit{cis}\text{-}N_2F_2 \qquad (14.59)$$

La estructura del N_2F_4 se parece a la de la hidrazina, excepto en que tanto las conformaciones *gauche* como *trans* (alternada) (Figura 14.4) están presentes en las fases líquida y gas. A temperaturas por encima de 298 K, N_2F_4 se disocia reversiblemente en radicales azules $NF_2^\cdot$ que experimentan muchas reacciones interesantes (por ejemplo, Ecuaciones 14.60-14.62).

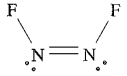
$$2NF_2 + S_2F_{10} \rightarrow 2F_2NSF_5 \qquad (14.60)$$

$$2NF_2 + Cl_2 \rightarrow 2NClF_2 \qquad (14.61)$$

$$NF_2 + NO \rightarrow F_2NNO \qquad (14.62)$$



(14.21)



(14.22)

El difluoruro de dinitrógeno, N_2F_2, existe en ambas formas, *trans* y *cis* (**14.21** y **14.22**), siendo el isómero *cis* el más estable de los dos termodinámicamente pero también el más reactivo. La Reacción 14.59 da un método selectivo para preparar *trans*-N_2F_2; la isomerización por calentamiento da una mezcla de isómeros de la cual puede aislarse *cis*-N_2F_2 por tratamiento con AsF_5 (Reacción 14.63).

Mezcla de isómeros:

$$\begin{cases} \textit{cis}\text{-}N_2F_2 \xrightarrow{AsF_5} [N_2F]^+[AsF_6]^- \xrightarrow{NaF/HF} \textit{cis}\text{-}N_2F_2 \\ \textit{trans}\text{-}N_2F_2 \xrightarrow{AsF_5} \text{No hay reacción} \end{cases} \qquad (14.63)$$

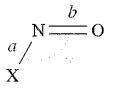
La Reacción 14.63 ilustra la capacidad del N_2F_2 para donar F^- a aceptores *fuertes* como AsF_5 y SbF_5, un tipo de reacción compartido por N_2F_4 (Ecuaciones 14.64 y 14.65). El catión $[NF_4]^+$ se forma en la Reacción 14.66. Volveremos a las propiedades de AsF_5 y SbF_5 más adelante.

$$N_2F_4 + AsF_5 \rightarrow [N_2F_3]^+[AsF_6]^- \qquad (14.64)$$

$$N_2F_4 + 2SbF_5 \rightarrow [N_2F_3]^+[Sb_2F_{11}]^- \qquad (14.65)$$

$$NF_3 + F_2 + SbF_5 \rightarrow [NF_4]^+[SbF_6]^- \qquad (14.66)$$

Oxofluoruros y oxocloruros de nitrógeno



	X = F	Cl	Br
a / pm	152	198	214
b / pm	113	114	115
α / °	110	113	117

(14.23)

Se conocen varios oxofluoruros y oxocloruros de nitrógeno, pero todos son gases inestables o líquidos volátiles que se hidrolizan con facilidad. Los haluros de nitrosilo FNO, ClNO y BrNO se forman en las reacciones de NO con F_2, Cl_2 y Br_2, respectivamente; los detalles estructurales para las moléculas en fase gas se muestran en **14.23**. Las longitudes de enlace N-O cortas indican un carácter de enlace triple más que doble y está claro que la contribución de la estructura de resonancia de la izquierda en el par de resonancia **14.24** es importante. Se han obtenido cristales de FNO y ClNO a partir de muestras condensadas de los compuestos y la estructura en estado sólido se ha determinado a 128 y 153 K, respectivamente. Comparadas con las de fase gas, las moléculas de FNO en el cristal tienen enlaces N–O más cortos (108 pm) y N–F más largos (165 pm). Una tendencia similar se ve en ClNO (sólido: N–O = 105 pm, N–Cl = 219 pm). Estos datos sugieren que la forma $[NO]^+X^-$ se hace más dominante en el par de resonancia **14.24** al pasar de XNO gaseoso a sólido.

(14.24)

El fluoruro de nitrilo, FNO_2 y el cloruro de nitrilo, $ClNO_2$ se preparan respectivamente por fluoración de N_2O_4 (Reacción 14.67) y oxidación de ClNO (utilizando por ejemplo Cl_2O u O_3). Ambos son moléculas planas; FNO_2 es isoelectrónico de $[NO_3]^-$.

$$N_2O_4 + 2CoF_3 \xrightarrow{570\ K} 2FNO_2 + 2CoF_2 \qquad (14.67)$$

Los oxohaluros FNO, ClNO, FNO_2 y $ClNO_2$ se combinan con los fluoruros o cloruros adecuados para dar sales que contienen $[NO]^+$ o $[NO_2]^+$, por ejemplo Reacciones 14.68-14.70. Los fluoruros complejos también pueden prepararse adecuadamente en BrF_3 líquido (*véase*).

$$FNO + AsF_5 \rightarrow [NO]^+[AsF_6]^- \qquad (14.68)$$

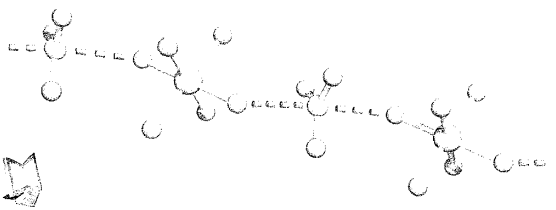
$$ClNO + SbCl_5 \rightarrow [NO]^+[SbCl_6]^- \qquad (14.69)$$

$$FNO_2 + BF_3 \rightarrow [NO_2]^+[BF_4]^- \qquad (14.70)$$

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 14.6 Desórdenes en estructuras cristalinas: desórdenes que implican átomos de F y O

La técnica de difracción de rayos X se introdujo en el **Cuadro 5.5** y a lo largo del libro hemos utilizado los resultados de las determinaciones estructurales de monocristales. No todas las resoluciones de estructuras son sencillas. Algunas suponen el desorden de las posiciones de los átomos un problema que, por ejemplo, hizo que la elucidación de la estructura de C_{60} fuese difícil (*véase* **Sección 13.4**). Ejemplos de estructuras desordenadas son comunes en los oxofluoruros porque los átomos de O y F son de tamaño similar y poseen propiedades electrónicas análogas. Así, en un cristal que contiene moléculas de un oxofluoruro XF_xO_y, una posición atómica dada podría estar ocupada por O en una molécula y por F en otra molécula. Para el resultado global sirve como modelo una *ocupación fraccionaria* de cada posición por O y F. La ocupación fraccionaria puede llevar a dificultades al determinar longitudes de enlace X–F y X–O reales y ángulos de enlace reales. El compuesto $[F_2NO]^+[AsF_6]^-$ representa un ejemplo clásico de este problema. Si bien fue preparado y caracterizado por primera vez en 1969, su estructura no se conoció hasta 2001. Los iones $[F_2NO]^+$ en $[F_2NO][AsF_6]$ cristalino están desordenados de tal forma que la ocupación del flúor de las posiciones «F» es 78% y 77% respectivamente (en lugar del 100%) y la ocupación del flúor de la posición «O» es 45% (en lugar del 0%). El trabajo citado en la bibliografía adicional pone de manifiesto cómo pueden tratarse los datos estructurales para obtener valores significativos de las longitudes de enlace N–O y N–F y de los ángulos de enlace F–N–F y F–N–O. El $[F_2NO][AsF_6]$ cristalino está compuesto por cadenas infinitas de cationes y aniones alternados. Hay un contacto directo entre el átomo de N de cada catión y los átomos de F de iones $[AsF_6]^-$ adyacentes, como se muestra en la figura.



Código de colores: N, azul; O, rojo; F, verde; As, naranja.

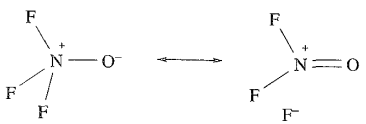
Bibliografía adicional

A. Vij, X. Zhang and K. O. Christe (2001) *Inorganic Chemistry*, vol. 40, p. 416 – «Estructura cristalina de $F_2NO^+AsF_6^-$ y método para deducir geometrías significativas a partir de estructuras cristalinas desordenadas de oxígeno/flúor».

Para otros ejemplos de desórdenes cristalográficos, véase: **Sección 13.4**, C_{60}; **Sección 13.9**, C_3O_2; **Sección 14.13**, $(NPF_2)_4$; **Sección 15.10**, $Se_2S_2N_4$; **Cuadro 15.2**, $[O_2]^-$; **Figura 18.4**, Cp_2Be; **Sección 23.13**, $(\eta^5\text{-Cp})_2Fe$.

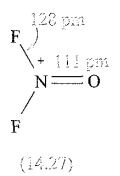
El factor fundamental implicado en el cambio de haluro covalente a iónico se cree que es el cambio de entalpía que acompaña la unión del ion haluro al aceptor de haluro.

La reacción de FNO con el potente agente de fluoración IrF_6 tiene como resultado la formación del oxofluoruro de nitrógeno(V) F_3NO. Por encima de 520 K, F_3NO está en equilibrio con FNO y F_2. Para representar el enlace pueden escribirse las estructuras de resonancia **14.25** y **14.26** y el enlace N–O corto (116 pm) y los enlaces N–F largos (143 pm) sugieren que la contribución de **14.26** (y estructuras similares) es importante.

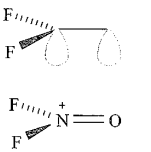


(14.25) (14.26)

Las reacciones de F_3NO con aceptores fuertes de F^- como BF_3 y AsF_5 dan las sales $[F_2NO]^+[BF_4]^-$ y $[F_2NO]^+[AsF_6]^-$. En la sal $[AsF_6]^-$ (*véase*), el ion $[F_2NO]^+$ es plano (Estructura **14.27**), consistente con la formación de un enlace π N(2*p*) – O(2*p*) (Diagrama **14.28**).



(14.27)



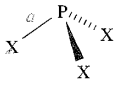
(14.28)

Haluros de fósforo

El fósforo forma los haluros PX_3 (X = F, Cl, Br e I) y PX_5 (X = F, Cl y Br); PI_5 no se conoce. La mayor parte se prepara por combinación directa de los elementos, estando determinado el producto por el elemento que está en exceso; PF_3 sin embargo debe prepararse por la Reacción 14.71 y una síntesis conveniente de PF_5 es a partir de KPF_6 (*véase* a continuación). Todos los haluros se hidrolizan en agua (por ejemplo, Ecuación 14.72), aunque PF_3 reacciona solo lentamente.

$$PCl_3 + AsF_3 \rightarrow PF_3 + AsCl_3 \qquad (14.71)$$

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl \qquad (14.72)$$



X	a / pm	α / °
F	156	96.5
Cl	204	100
Br	222	101
I	243	102

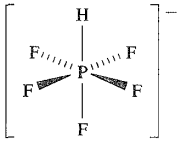
(14.29)

Cada uno de los trihaluros tiene una estructura de pirámide trigonal, **14.29**. El trifluoruro de fósforo es un gas inodoro, incoloro y muy venenoso. Tiene (como el CO, *véase*) la capacidad de formar complejos con metales y ácidos de Lewis como BH_3; su toxicidad se origina por la formación de complejos con la hemoglobina. La protonación del PF_3 puede lograrse utilizando HF/SbF_5 como ácido (Ecuación 14.73), aunque una reacción análoga no tiene lugar con AsF_3. $[HPF_3][SbF_6]\cdot HF$ es inestable térmicamente, pero los datos estructurales a baja temperatura muestran que el ion tetraédrico $[HPF_3]^+$ tiene longitudes de enlace P–H = 122 y P–F = 149 pm.

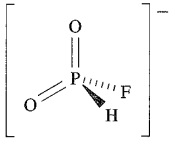
$$PF_3 + HF + SbF_5 \text{ (exceso)} \xrightarrow[\text{HF anhidro, 77 K; cristaliza a 213 K}]{1\ HF/SbF_5\ en} [HPF_3][SbF_6]\cdot[HF] \qquad (14.73)$$

La reacción de PF_3 con Me_4NF en MeCN da $[Me_4N][PF_4]$. El ion $[PF_4]^-$ tiene forma disfenoidal, lo que está de acuerdo con la teoría RPECV, es decir, la estructura deriva de una bipirámide trigonal en la que un par solitario de electrones ocupa una posición ecuatorial. En disolución, $[PF_4]^-$ es estereoquímicamente no rígido y el mecanismo de intercambio de F es probablemente la pseudorrotación de Berry (*véase*). Cuando se le trata con una cantidad equimolar de agua, $[PF_4]^-$ se hidroliza según la Ecuación 14.74. En exceso de agua, $[HPF_5]^-$ (**14.30**) también se hidroliza a $[HPO_2F]^-$ (**14.31**), haciendo que éste sea el único producto de la hidrólisis global de $[PF_4]^-$.

$$2[PF_4]^- + 2H_2O \xrightarrow{MeCN,\ 293\ K} [HPF_5]^- + [HPO_2F]^- + 2HF \qquad (14.74)$$



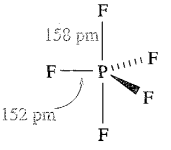
(14.30)



(14.31)

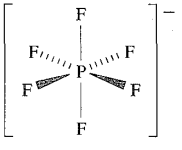
El tricloruro de fósforo es un líquido incoloro (pf 179.5 K, pe 349 K) que despide gases en aire húmedo (Ecuación 14.72) y es tóxico. Sus reacciones incluyen las del Esquema 14.75; $POCl_3$ es un reactivo importante para la obtención de ésteres fosfato.

$$PCl_3 \begin{cases} \xrightarrow{O_2} POCl_3 \\ \xrightarrow{X_2\ (X = \text{halógeno})} PCl_3X_2 \\ \xrightarrow{HR_2} P(NH_2)_3 \end{cases} \qquad (14.75)$$



(14.32)

Los datos de difracción de rayos X (a 109 K) de monocristales muestran que PF_5 tiene estructura de bipirámide trigonal, **14.32**. En disolución, la molécula es fluxional en la escala temporal de la espectroscopía de RMN y se observa un doblete en el espectro ^{19}F-RMN, es decir, todos los ambientes de ^{19}F son equivalentes y se acoplan con el núcleo ^{31}P. Esta falta de rigidez estereoquímica es otro ejemplo de la pseudorrotación de Berry (*véase*). Los datos de difracción de electrones muestran que en fase gas PCl_5 tiene una estructura molecular de bipirámide trigonal ($P–Cl_{ax}$ = 214, $P–Cl_{ec}$ = 202 pm), suponiendo que se evite la disociación térmica en PCl_3 y Cl_2 mediante la presencia de un exceso de Cl_2. En estado sólido, sin embargo, están presentes los iones $[PCl_4]^+$ tetraédrico (P–Cl = 197 pm) y $[PCl_6]^-$ octaédrico (P–Cl = 208 pm) y el compuesto cristaliza con la red del CsCl ( ). Por el contrario, PBr_5 (que se disocia en fase gas a PBr_3 y Br_2) cristaliza en forma de $[PBr_4]^+Br^-$. El haluro mixto PF_3Cl_2 es de particular interés. Se obtiene como un gas (pe 280 K) en la reacción de PF_3 y Cl_2 y tiene una estructura molecular con átomos de Cl ecuatoriales. Sin embargo, cuando PCl_5 reacciona con AsF_3 en disolución de $AsCl_3$, se aísla el producto sólido $[PCl_4]^+[PF_6]^-$ (pf ≈ 403 K). El PI_5 sólido no ha sido aislado,† pero el aislamiento de las sales $[PI_4]^+[AsF_6]^-$ (por reacción de PI_3 con $[I_3]^+[AsF_6]^-$) y $[PI_4]^+[AlCl_4]^-$ (por reacción entre PI_3, ICl y $AlCl_3$) confirma la existencia del ion tetraédrico tetrayodofosfonio. La reacción de PBr_3 con $[I_3][AsF_6]$ conduce a una mezcla de $[PBr_4][AsF_6]$, $[PBr_3I][AsF_6]$ y pequeñas cantidades de $[PBr_2I_2][AsF_6]$. La formación selectiva de $[PBr_4][AsF_6]$ puede lograrse tratando PBr_3 con $[Br_3]^+[AsF_6]^-$.



(14.33)

El pentafluoruro de fósforo es un ácido de Lewis fuerte y forma complejos estables con aminas y éteres. El ion hexafluorofosfato, $[PF_6]^-$, **14.33**, se prepara en disolución acuosa por reacción de H_3PO_4 con HF concentrado; $[PF_6]^-$ es isoelectrónico e isoestructural de $[SiF_6]^{2-}$ (*véase*). Se dispone comercialmente de sales como $[NH_4][PF_6]$ y $[PF_6]^-$ se utiliza para precipitar sales que contienen cationes o complejos orgánicos grandes. El KPF_6 sólido (preparado como en la Figura 14.11) se

† Se ha hecho una estimación de ΔH_f° ($[PI_4]^+I^-$, s) = +180 kJ mol^{-1}: *véase* I. Tornieporth-Oetting *et al.* (1990) *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, p. 132.

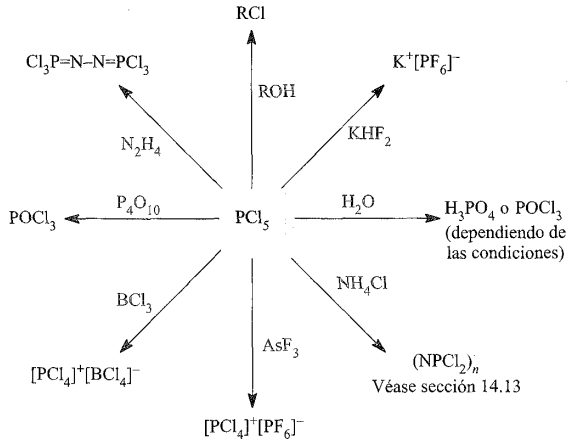
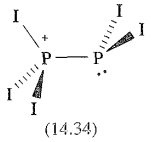


Fig. 14.11 Reacciones seleccionadas de PCl_5.

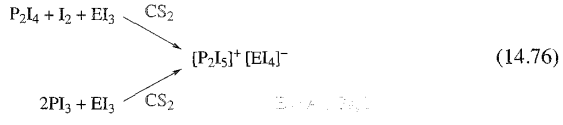
descompone al calentarlo para dar PF_5 y esta ruta es un método útil para preparar PF_5. El pentacloruro de fósforo es un reactivo importante y se prepara industrialmente por reacción de PCl_3 y Cl_2; en la Figura 14.11 se dan reacciones seleccionadas.

De los haluros inferiores P_2X_4, el más importante es el P_2I_4 cristalino, rojo (pf 398 K) que puede obtenerse haciendo reaccionar fósforo blanco con I_2 en CS_2. En estado sólido, las moléculas de P_2I_4 adoptan una conformación *trans* (alternada) (*véase*). En muchas de sus reacciones, P_2I_4 sufre la fisión del enlace P–P, por ejemplo hacer gotear H_2O sobre P_2I_4 en atmósfera inerte produce $[PH_4]I$.



(14.34)

Pueden obtenerse sales de $[P_2I_5]^+$ (**14.34**) según el Esquema 14.76. En estas sales, el ion $[P_2I_5]^+$ existe solo en estado sólido; los espectros ^{31}P-RMN de muestras disueltas en CS_2 muestran un singlete a δ + 178, consistente con la presencia de PI_3 más que de $[P_2I_5]^+$. Por el contrario, se han obtenido espectros ^{31}P-RMN en disolución para $[P_2I_5]^+$ en presencia del anión $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ (*véase*).



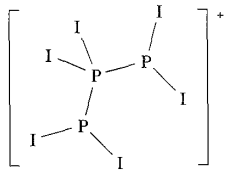
(14.76)

Ejemplo resuelto 14.7 Espectroscopía ^{31}P-RMN de haluros de fósforo

El ion $[P_3I_6]^+$ se forma en la reacción de P_2I_4 con PI_3 y $Ag[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]\cdot CH_2Cl_2$. El espectro ^{31}P-RMN en disolución muestra un triplete y un doblete con una integral relativa 1 : 2 (J = 385 Hz). Sugerir una estructura para $[P_3I_6]^+$ que sea consistente con los datos de espectroscopía RMN.

En primer lugar consultar el número cuántico de espín y la abundancia natural del ^{31}P (Tabla 2.3): $I = \frac{1}{2}$, 100%.

Los núcleos ^{31}P adyacentes se acoplarán y la presencia de un triplete y un doblete en el espectro es consistente con un esqueleto P–P–P en $[P_3I_6]^+$. Los átomos de P terminales deben ser equivalentes y por lo tanto puede proponerse la siguiente estructura:



Ejercicios de autoevaluación

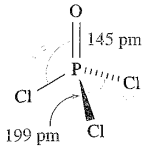
1. Razonar por qué el espectro ^{31}P-RMN de $[P_2I_5]^+$ contiene dos dobletes de igual intensidad (J = 320 Hz).

2. La reacción prolongada entre PI_3, $PSCl_3$ y Zn en polvo da como resultado la formación de P_3I_5 como uno de los productos. El espectro ^{31}P-RMN en disolución de P_3I_5 muestra un doblete a δ 98 y un triplete a δ 102. Estos valores son comparables a δ 106 para P_2I_4. Sugerir una estructura para P_3I_5 y razonar la respuesta.
[*Respuesta véase* K. B. Dillon *et al.* (2001) *Inorg. Chim. Acta*, vol. 320, p. 172]

3. El espectro ^{31}P-RMN en disolución de $[HPF_5]^-$ consiste en un multiplete de 20 líneas del cual pueden obtenerse tres constantes de acoplamiento. Explicar el origen de estas constantes de acoplamiento espín-espín en función de la estructura de $[HPF_5]$. [*Pista*: *véase* Estructura 14.30]

Véanse también Problemas 2.29, 14.27a y 14.30a de final de capítulo.

Tricloruro de fosforilo, $POCl_3$



(14.35)

De los oxohaluros de fósforo, el más importante es $POCl_3$, preparado por reacción de PCl_3 con O_2. El tricloruro de fosforilo es un líquido incoloro que despide gases (pf 275 K, pe 378 K), y se hidroliza fácilmente en agua desprendiendo HCl. El vapor contiene moléculas discretas (**14.35**). Algunos de los muchos usos del $POCl_3$ son como agente de fosforilación y cloración y como reactivo en la preparación de ésteres fosfato.

Haluros de arsénico y antimonio

El arsénico forma los haluros AsX_3 (X = F, Cl, Br, I) y AsX_5 (X = F, Cl). Los trihaluros $AsCl_3$, $AsBr_3$ y AsI_3 pueden obtenerse por combinación directa de los elementos y la Reacción 14.77 es otra ruta a $AsCl_3$. La Reacción 14.78 se utiliza para preparar AsF_3 (pf 267 K, pe 330 K) a pesar del hecho de que AsF_3 (como otros trihaluros) se hidroliza en agua; el H_2O formada en la reacción se elimina con exceso de H_2SO_4. Esta reacción debe compararse con las Reacciones 12.28 y 13.43. Los recipientes de vidrio no son prácticos para AsF_3 ya que reacciona con la sílice en presencia de humedad.

$$As_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2AsCl_3 + 3H_2O \qquad (14.77)$$

$$As_2O_3 + 3H_2SO_4 + 3CaF_2 \rightarrow 3AsF_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O \qquad (14.78)$$

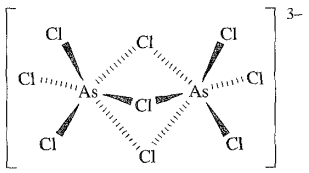
En estado sólido, líquido y gas, AsF_3 y $AsCl_3$ tienen una estructura molecular de pirámide trigonal. Con un reactivo adecuado, AsF_3 puede actuar como dador de F^- o como aceptor (Ecuaciones 14.79 y 14.80); compárese esto con el comportamiento de BrF_3 ( ) y $AsCl_3$ (Ecuación 14.81) que se utiliza como disolvente no acuoso.

$$AsF_3 + KF \rightarrow K^+[AsF_4]^- \qquad (14.79)$$

$$AsF_3 + SbF_5 \rightarrow [AsF_2]^+[SbF_6]^- \qquad (14.80)$$

$$2AsCl_3 \rightleftharpoons [AsCl_2]^+ + [AsCl_4]^- \qquad (14.81)$$

La reacción de $AsCl_3$ con Me_2NH y exceso de HCl en disolución acuosa da $[Me_2NH_2]_3[As_2Cl_9]$ que contiene el anión **14.36**.†



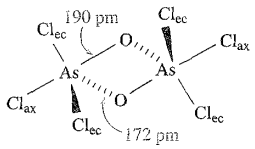
(14.36)

Las sales que contienen los iones $[AsX_4]^+$ (X = F, Cl, Br, I) incluyen $[AsF_4][PtF_6]$ y $[AsCl_4][AsF_6]$ que son compuestos estables y $[AsBr_4][AsF_6]$ y $[AsI_4][AlCl_4]$, que son los dos inestables. Utilizando los aniones débilmente coordinantes $[AsF(OTeF_5)_5$ y $[As(OTeF_5)_6]^-$ (por ejemplo, en la Reacción redox 14.82), es posible estabilizar $[AsBr_4]^+$ en estado sólido.

$$AsBr_3 + BrOTeF_5 + As(OTeF_5)_5 \rightarrow [AsBr_4]^+[As(OTeF_5)_6]^- \qquad (14.82)$$

† Para comentarios sobre el efecto que puede tener el tamaño del catión en la estructura en estado sólido $[E_2X_9]^{3-}$ (E = As, Sb, Bi; X = Cl, Br), *véase*: M. Wojtas, Z. Ciunik, G. Bator and R. Jakubas (2002) *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 628, p. 516.

El único pentahaluro de arsénico estable es AsF_5 (preparado por la Reacción 14.83), aunque $AsCl_5$ puede prepararse a 173 K por tratamiento de $AsCl_3$ con Cl_2 en radiación UV. Los datos de difracción de rayos X para $AsCl_5$ a 150 K confirman la presencia de moléculas discretas con estructura de bipirámide trigonal en estado sólido ($As-Cl_{ax}$ = 221 pm, $As-Cl_{ec}$ = 211 pm). Si, durante la preparación de $AsCl_5$, están presentes H_2O y HCl, los productos cristalinos aislados son $[H_5O_2]_5[AsCl_6]Cl_4$ y $[H_5O_2][AsCl_6] \cdot AsOCl_3$. Son estables por debajo de 253 K y contienen iones $[H_5O_2]^+$ y $[AsCl_6]^-$ unidos por enlaces de hidrógeno. $[H_5O_2][AsCl_6] \cdot AsOCl_3$ es el resultado de la cristalización conjunta de $[H_5O_2][AsCl_6]$ y $AsOCl_3$. Esto proporciona un ejemplo de $AsOCl_3$ tetraédrico *monomérico*, mientras que $AsOCl_3$ sólido (preparado haciendo reaccionar $AsCl_3$ y O_3 a 195 K) contiene los dímeros **14.37**; cada átomo de As se encuentra en un ambiente de bipirámide trigonal.



(14.37)

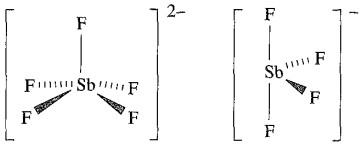
A 298 K, AsF_5 es un gas incoloro y tiene una estructura molecular similar a **14.32**.

$$AsF_3 + 2SbF_5 + Br_2 \rightarrow AsF_5 + 2SbBrF_4 \qquad (14.83)$$

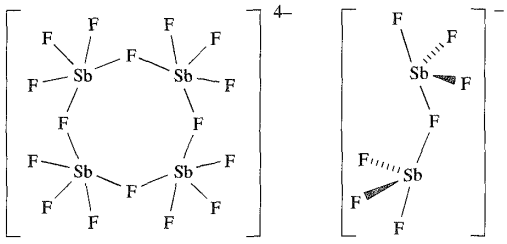
El pentafluoruro de arsénico es un aceptor fuerte de F^- (por ejemplo, Reacciones 14.63, 14.64 y 14.68) y se conocen muchos complejos que contienen el ion octaédrico $[Bi_5][AsF_6]_3$. Una reacción interesante de AsF_5 es con Bi metálico para dar $[Bi_5][AsF_6]_3$ que contiene el clúster de bipirámide trigonal $[Bi_5]^{3+}$. Aunque $[AsF_6]^-$ es la especie normal formada cuando AsF_5 acepta F^-, el aducto $[As_2F_{11}]$ también ha sido aislado. Los datos de difracción de rayos X para $[(MeS)_2CSH]^+[As_2F_{11}]^-$ (formado a partir de $(MeS)_2CS$, HF y AsF_5) confirman que $[As_2F_{11}]^-$ es estructuralmente como $[Sb_2F_{11}]^-$ (Figura 14.12b).

Los trihaluros de antimonio son sólidos de bajo punto de fusión y aunque contienen moléculas de pirámide trigonal, cada centro de Sb tiene interacciones intermoleculares Sb···X de largo alcance adicionales. El trifluoruro y tricloruro se preparan por reacción de Sb_2O_3 con HF y HCl concentrado, respectivamente. SbF_3 es un agente de fluoración ampliamente utilizado, por ejemplo para convertir B_2Cl_4 en B_2F_4 (Sección 12.6), $CHCl_3$ en CHF_2Cl (Ecuación 13.38), $COCl_2$ en COClF y COF_2 (Sección 13.8), $SiCl_4$ en SiF_4 (Sección 13.8) y $SOCl_2$ en SOF_2 (Sección 15.7). Sin embargo, las reacciones pueden complicarse porque el SbF_3 también actúa como oxidante (Ecuación 14.84). Las reacciones entre SbF_3 y MF (M = metal alcalino) dan sales que incluyen K_2SbF_5 (que contiene $[SbF_5]^{2-}$, **14.38**), KSb_2F_7 (con SbF_3 discretas y $[SbF_4]^-$, **14.39**), $KSbF_4$ (en la cual el anión es $[Sb_4F_{16}]^{4-}$, **14.40**) y $CsSb_2F_7$ (que contiene $[Sb_2F_7]^-$, **14.41**).

$$3C_6H_5PCl_2 + 4SbF_3 \rightarrow 3C_6H_5PF_4 + 2SbCl_3 + 2Sb \qquad (14.84)$$

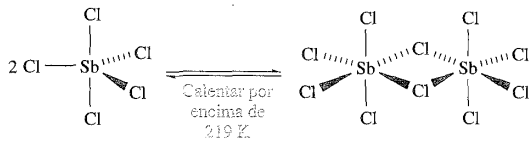


(14.38) (14.39)

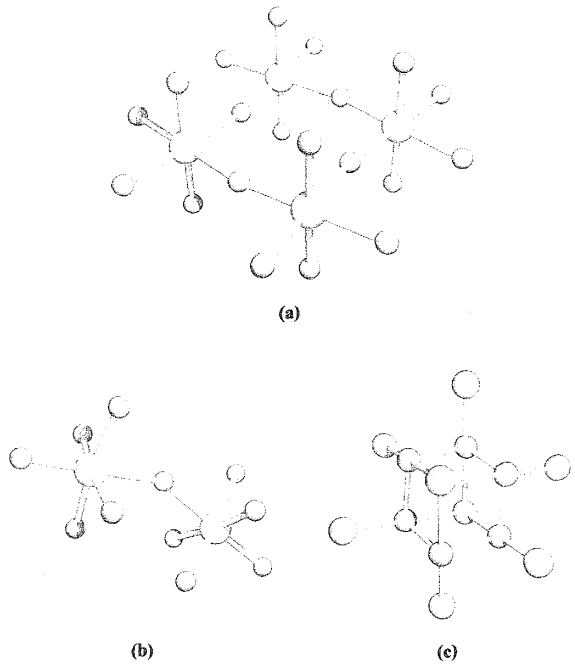


(14.40) (14.41)

El pentafluoruro de antimonio (pf 280 K, pe 422 K) se prepara a partir de SbF_3 y F_2 o por la Reacción 14.85. En estado sólido, SbF_5 es tetramérico (Figura 14.12a) y la presencia de puentes Sb–F–Sb explica la elevada viscosidad del líquido. El pentacloruro de antimonio (pf 276 K, pe 352 K) se prepara a partir de los elementos o por reacción de Cl_2 con $SbCl_3$. El $SbCl_5$ líquido contiene moléculas discretas de bipirámide trigonal que también están presentes en el sólido entre 219 K y el punto de fusión. Como en PCl_5 y $AsCl_5$, los enlaces axiales en $SbCl_5$ son más largos que los enlaces ecuatoriales (233 y 227 pm para el sólido a 243 K). Por debajo de 219 K, el sólido experimenta un cambio reversible que supone la dimerización de las moléculas $SbCl_5$ (Diagrama **14.42**).



(14.42)



(a) (b) (c)

Fig. 14.12 Estructura en estado sólido de (a) $\{SbF_5\}_4$, (b) $[Sb_2F_{11}]^-$ (difracción de rayos X) en la sal de *tert*-butilo [S. Hollenstein *et al.* (1993) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, p. 7240] y (c) $[As_6I_8]^{2-}$ (difracción de rayos X) en $[\{MeC(CH_2PPh_2)_3\}NiI]_2[As_6I_8]$ [P. Zanello *et al.* (1990) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 3761]. Los enlaces puente Sb–F en $\{SbF_5\}_4$ y $[Sb_2F_{11}]^-$ son ≈ 15 pm más largos que los enlaces terminales. Código de colores: Sb, plata; As, rojo; F, verde; I, amarillo.

$$SbCl_5 + 5HF \rightarrow SbF_5 + 5HCl \qquad (14.85)$$

Ya se ha ilustrado el papel del SbF_5 como un aceptor de fluoruro muy potente (por ejemplo, Reacciones 8.44, 8.55, 14.65, 14.66 y 14.80) y, análogamente, $SbCl_5$ es uno de los aceptores de cloruro más fuertes que se conocen (por ejemplo, Reacciones 14.69 y 14.86). Las reacciones de SbF_5 y $SbCl_5$ con fluoruros y cloruros de metales alcalinos da compuestos del tipo $M[SbF_6]$ y $M[SbCl_6]$.

$$SbCl_5 + AlCl_3 \rightarrow [AlCl_2]^+[SbCl_6]^- \qquad (14.86)$$

Mientras la adición de Cl^- a $SbCl_5$ da invariablemente $[SbCl_6]^-$, la aceptación de F^- por el SbF_5 puede ir acompañada de una asociación adicional por la formación de puentes Sb–F–Sb. Así, los productos pueden contener $[SbF_6]^-$, $[Sb_2F_{11}]^-$ (Figura 14.12b) o $[Sb_3F_{16}]^-$ en los cuales cada centro de Sb está en posición octaédrica. La fuerza con la que SbF_5 puede aceptar F^- ha llevado al aislamiento de sales de algunos cationes inusuales, entre ellos $[O_2]^+$, $[XeF]^+$, $[Br_2]^+$, $[ClF_2]^+$ y $[NF_4]^+$. El calentamiento de $Cs[SbF_6]$ y CsF (relación molar 1 : 2) a 573 K durante 45 h produce $Cs_2[SbF_7]$. Los resultados teóricos y de espectroscopía vibracional son consistentes con el hecho de que el ion $[SbF_7]^{2-}$ tenga una estructura de bipirámide pentagonal.

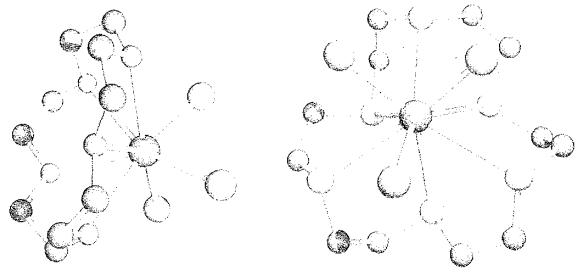
Cuando $SbCl_3$ se oxida parcialmente con Cl_2 en presencia de CsCl, precipita Cs_2SbCl_6 azul oscuro; $[NH_4]_2[SbBr_6]$ negro puede obtenerse de manera similar. Como estos compuestos son diamagnéticos, no pueden contener Sb(IV) y son de hecho especies con estado de oxidación mixto que contienen $[SbX_6]^{3-}$ y $[SbX_6]^-$. Los colores oscuros de los compuestos tienen su origen en la absorción de luz asociada con la transferencia electrónica entre los dos aniones. La estructura en estado sólido de Cs_2SbCl_6 y $[NH_4]_2[SbBr_6]$ muestra análogas características, por ejemplo en $[NH_4]_2[SbBr_6]$ están presentes dos aniones octaédricos diferenciados, $[SbBr_6]^-$ (Sb–Br = 256 pm) y $[SbBr_6]^{3-}$ (Sb–Br = 279 pm); el par solitario en las especies de Sb(III) parece ser estereoquímicamente inactivo.

Se conocen varios haloaniones de elevada nuclearidad de As y Sb que contienen X^- con puentes dobles y triples, por ejemplo $[As_6I_8]^{2-}$ (Figura 14.12c), $[As_8I_{28}]^{4-}$, $[Sb_5I_{18}]^{3-}$ y $[Sb_6I_{22}]^{4-}$.

Haluros de bismuto

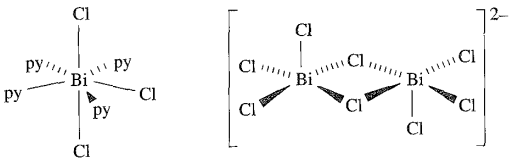
Los trihaluros BiF_3, $BiCl_3$, $BiBr_3$ y BiI_3 están todos bien caracterizados, pero BiF_5 es el único haluro de Bi(V) conocido; todos son sólidos a 298 K. En fase vapor, los trihaluros tienen estructuras moleculares (pirámide trigonal). En estado sólido, β-BiF_3 contiene centros de Bi(III) con coordinación 9, $BiCl_3$ y $BiBr_3$ tienen estructuras moleculares pero con cinco contactos Bi···X largos adicionales y en BiI_3, los átomos de Bi ocupan posiciones octaédricas en una disposición hcp de átomos de I. Los trihaluros pueden formarse por combinación de los elementos a elevada temperatura. Cada trihaluro se hidroliza en agua para dar BiOX, compuestos insolubles con estructuras en capas. La reacción de BiF_3 con F_2 a 880 K da BiF_5 que es un potente agente de fluoración. Calentando BiF_5 con un exceso de MF (M = Na, K, Rb o Cs) a 503-583 K durante cuatro días se obtiene $M_2[BiF_7]$; las reacciones se llevan a cabo a presión baja de F_2 para prevenir la reducción de Bi(V) a Bi(III). El tratamiento de BiF_5 con un exceso de FNO a 195 K da $[NO]_2[BiF_7]$, pero éste es inestable térmicamente y forma $[NO][BiF_6]$ al calentarlo a temperatura ambiente. Al ion $[BiF_7]^{2-}$ se le ha asignado una estructura de bipirámide pentagonal basándose en datos teóricos y de espectroscopía vibracional.

Los trihaluros son ácidos de Lewis y forman complejos dador-aceptor con varios éteres, por ejemplo *fac*-$[BiCl_3(THF)_3]$, *mer*-$[BiI_3(py)_3]$ (py = piridina), *cis*-$[BiI_4(py)_2]^-$, $[BiCl_3(py)_4]$ (**14.43**) y los complejos con ligandos macrocíclicos mostrados en la Figura 14.13. Las reacciones con iones haluro dan especies tales como $[BiCl_5]^{2-}$ (piramidal cuadrada), $[BiBr_6]^{3-}$ (octaédrica), $[Bi_2Cl_8]^{2-}$ (**14.44**), $[Bi_2I_8]^{2-}$ (análoga estructuralmente a **14.44**) y $[Bi_2I_9]^{3-}$ (**14.45**). El bismuto(III) también forma algunos complejos haluro de nuclearidad más elevada, por ejemplo $[Bi_4Cl_{16}]^{4-}$, así como las especies poliméricas $[\{BiX_4\}_n]^{n-}$ y $[\{BiX_5\}_n]^{2n-}$; en todos los casos, los átomos de Bi están en posición octaédrica.

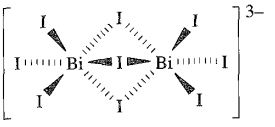


(a) (b)

Fig. 14.13 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $[BiCl_3$(15-corona-5)] [N. W. Alcock *et al.* (1993) *Acta Crystallogr., Sect. B*, vol. 49, p. 507] y (b) $[BiCl_3L]$ donde L = 1,4,7,10,13,16-hexatiaciclooctadecano [G. R. Willey *et al.* (1992) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 1339]. Obsérvese el número de coordinación elevado de los centros de Bi(III). Se han omitido los átomos de hidrógeno. Código de colores: Bi, azul; O, rojo; S, amarillo; Cl, verde; C, gris.



(14.43) (14.44)



(14.45)

Ejemplo resuelto 14.8 Química redox de los haluros metálicos del grupo 15

En la Reacción 14.82, ¿qué especies experimentan oxidación y cuáles reducción? Confirmar que la ecuación está ajustada en términos de los cambios en el estado de oxidación.

La reacción a considerar es:

$$AsBr_3 + BrOTeF_5 + As(OTeF_5)_5 \rightarrow [AsBr_4]^+[As(OTeF_5)_6]^-$$

Estados de oxidación:		
	$AsBr_3$	As, +3; Br, −1
	$BrOTeF_5$	Br, +1; Te, +6
	$As(OTeF_5)_5$	As, +5; Te, +6
	$[AsBr_4]^+$	As, +5; Br, −1
	$[As(OTeF_5)_6]^-$	As, +5; Te, +6

En la química redox están implicados As y Br. El As en $AsBr_3$ es oxidado al pasar a $[AsBr_4]^+$, mientras que Br en $BrOTeF_5$ es reducido al pasar a $[AsBr_4]^+$.

Oxidación: As(+3) a As(+5) Cambio en el estado de oxidación = +2

Reducción: Br(+1) a Br(−1) Cambio en el estado de oxidación = −2

Por lo tanto la ecuación está ajustada en términos de los cambios en el estado de oxidación.

Ejercicios de autoevaluación

1. En la Reacción 14.53, ¿qué elementos se oxidan y cuáles se reducen? Confirmar que la reacción está ajustada en términos de los cambios en el estado de oxidación.
[*Respuesta* N, oxidado; F, reducido]

2. ¿Qué elementos experimentan cambios redox en la Reacción 14.56? Confirmar que la ecuación está ajustada en términos de los cambios en el estado de oxidación.
[*Respuesta* N, reducido; mitad del Cl, oxidado]

3. Las Reacciones 14.68, 14.69 y 14.70 ¿son reacciones redox? Confirmar la respuesta determinando los estados de oxidación de los átomos de N en los reactantes y productos de cada ecuación. [*Respuesta* no redox]

4. Confirmar que la Reacción 14.84 es un proceso redox y que la ecuación está ajustada con respecto a los cambios en el estado de oxidación de los elementos apropiados.

14.8 Óxidos de nitrógeno

Como en el grupo 14, el primer elemento del grupo 15 se distingue al formar óxidos en los cuales el enlace $\pi(p\text{-}p)$ es importante. La Tabla 14.6 da propiedades seleccionadas de los óxidos de nitrógeno, excluyendo NO_3 que es un radical inestable; NO_2 existe en equilibrio con N_2O_4.

Monóxido de dinitrógeno, N_2O

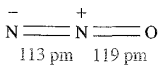
El monóxido de dinitrógeno (Tabla 14.6) se prepara normalmente por descomposición de nitrato de amonio sólido (Ecuación 14.87, compárese con la Reacción 14.6) pero la reacción en disolución acuosa 14.88 es útil para obtener un producto más puro. Para más detalles de la oxidación de NH_2OH a N_2O, *véase*

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{450\text{-}520\ K} N_2O + 2H_2O \qquad (14.87)$$

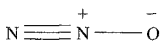
$$NH_2OH + HNO_2 \rightarrow N_2O + 2H_2O \qquad (14.88)$$

El monóxido de dinitrógeno tiene un leve olor dulce. Se disuelve en agua para dar una disolución neutra, pero apenas reacciona. La posición del Equilibrio 14.89 está muy a la izquierda.

$$N_2O + H_2O \rightleftharpoons H_2N_2O_2 \qquad (14.89)$$



(14.46)



(14.47)

El monóxido de dinitrógeno es un gas no tóxico que es bastante poco reactivo a 298 K. La molécula de N_2O es lineal y el enlace puede representarse como en la estructura **14.46**, aunque las distancias de enlace sugieren algo de contribución de la estructura de resonancia **14.47**. Una aplicación del N_2O es como anestésico general («gas hilarante»), pero su principal uso es en la preparación de nata montada. Su reactividad es mayor a temperatura elevada; el N_2O resiste la combustión y reacciona con $NaNH_2$ a 460 K (Ecuación 14.44). Esta reacción se utiliza comercialmente para preparar NaN_3, precursor de otras azidas como $Pb(N_3)_2$ que se utiliza como detonador.

Monóxido de nitrógeno, NO

El monóxido de nitrógeno (Tabla 14.6) se prepara industrialmente a partir de NH_3 (Ecuación 14.90) y, en escala de laboratorio, por reducción de HNO_3 en presencia de H_2SO_4 (Reacción 14.91 o 14.92).

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{1300\ K,\ \text{catalizador Pt}} 4NO + 6H_2O \qquad (14.90)$$

$$[NO_3]^- + 3Fe^{2+} + 4H^+ \rightarrow NO + 3Fe^{3+} + 2H_2O \qquad (14.91)$$

$$2[NO_3]^- + 6Hg + 8H^+ \rightarrow 2NO + 3[Hg_2]^{2+} + 4H_2O \qquad (14.92)$$

En la Reacción 14.91 se basa el ensayo del anillo marrón para $[NO_3]^-$. Después de la adición de un volumen igual de $FeSO_4$ acuoso a la disolución de ensayo, se añade H_2SO_4 concentrado frío lentamente para formar una capa inferior separada. Si hay $[NO_3]^-$, se desprende NO y se forma un anillo marrón entre las dos capas. El color marrón se debe a la formación de $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$, ejemplo de uno de los muchos *complejos nitrosilo* en los cuales el NO actúa como ligando (*véase*). El espectro IR de $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$ muestra una absorción a 1810 cm^{-1} asignada a $\nu(NO)$, consistente con la formulación de un ligando $[NO]^-$ unido a Fe(III) más que $[NO]^+$ coordinado a Fe(I). La presencia de Fe(III) también está apoyada por datos de espectroscopía Mössbauer. Volveremos a la reacción entre $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ y NO en el Cuadro 25.1. El compuesto $[Et_4N]_5[NO][V_{12}O_{32}]$ es un ejemplo inusual de los casos en que el ion $[NO]^-$ está presente de forma no coordinada. El ion $[V_{12}O_{32}]^{4-}$ (*véase*) tiene una estructura en «forma de cuenco» y actúa como «hospedador» atrapando el ion $[NO]^-$ como «huésped» dentro de la jaula. Hay solo débiles fuerzas de van der Waals entre hospedador y huésped.

(14.48)

Tabla 14.6 Datos seleccionados de los óxidos de nitrógeno.

	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_4	N_2O_5
Nombre	Monóxido de dinitrógeno‡	Monóxido de nitrógeno‡	Trióxido de dinitrógeno	Dióxido de nitrógeno	Tetraóxido de dinitrógeno	Pentaóxido de dinitrógeno
Punto de fusión/K	182	109	173	—	262	303
Punto de ebullición/K	185	121	277 dest.	—	294	305 sulima
Aspecto físico	Gas incoloro	Gas incoloro	Sólido o líquido azul	Gas marrón	Sólido o líquido incoloro, pero *véase* texto	Sólido incoloro, estable por debajo de 273 K
ΔH_f° (298 K)/kJ mol^{-1}	82.1 (g)	90.2 (g)	50.3 (l) 83.7 (g)	33.2 (g)	−19.5 (l) 9.2 (g)	−43.1 (s)
Momento dipolar de la molécula en fase gas	0.16	0.16	—	0.315	—	—
Propiedades magnéticas	Diamagnético	Paramagnético	Diamagnético	Paramagnético	Diamagnético	Paramagnético

‡ N_2O y NO se llaman normalmente óxido nitroso y óxido nítrico, respectivamente.

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 14.7 Monóxido de nitrógeno en biología

La investigación sobre el papel que desempeña el NO en los sistemas biológicos es un área activa y en 1992 *Science* nombró al NO «Molécula del año». El Premio Nobel de Fisiología o Medicina del año 1998 se les concedió a Robert F. Furchgott, Louis J. Ignarro y Ferid Murad por «sus descubrimientos en relación con el óxido nítrico como molécula de marcación en el sistema cardiovascular» (http://www.nobel.se/medicine/laureates/1998/press.html). El pequeño tamaño molecular del NO significa que se difunde con facilidad a través de las paredes celulares. Actúa como molécula mensajera en sistemas biológicos y parece tener un papel activo en funciones de mamíferos como la regulación de la presión sanguínea, la relajación del músculo y la neurotransmisión. Una notable propiedad exhibida por el NO es que parece ser citotóxico (es decir, es capaz de destruir específicamente determinadas células) y afecta a la capacidad del sistema inmunológico para matar células tumorales.

Bibliografía adicional

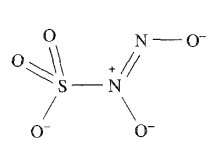
A. R. Butler (1995) *Chemistry & Industry*, p. 828 – «El papel biológico del óxido nítrico».
E. Palmer (1999) *Chemistry in Britain*, January issue, p. 24 – «Fabricar la droga del amor».
R. J. P. Williams (1995) *Chemical Society Reviews*, vol. 24, p. 77 – «El óxido nítrico en biología: su papel como ligando».
Revisiones de los ganadores del Premio Nobel de Fisiología o Medicina en 1998: *Angewandte Chemie International Edition* (1999) vol. 38, p. 1856; 1870; 1882.
Véase también **Cuadro 28.2**: Como utiliza el NO el succionador de sangre *Rhodnius prolixus*.

La estructura **14.48** muestra que NO es un radical. A diferencia de NO_2, no dimeriza a menos que se enfríe a baja temperatura y a presión elevada. En el sólido diamagnético, hay un dímero con un enlace N–N largo (218 pm). Es probable que un dímero sea el intermedio en la Reacción 14.93, para la cual la velocidad de reacción disminuye al aumentar la temperatura.

$$\left.\begin{array}{ll} 2NO + Cl_2 \rightarrow 2ClNO & \text{Velocidad} \propto (P_{NO})^2(P_{Cl_2}) \\ 2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 & \text{Velocidad} \propto (P_{NO})^2(P_{O_2}) \end{array}\right\} \quad (14.93)$$

La reacción con O_2 es importante en la fabricación de ácido nítrico (Sección 14.9), pero el NO también puede oxidarse directamente a HNO_3 con $[MnO_4]^-$ acidificado. La reducción de NO depende del reductor, por ejemplo con SO_2 el producto es N_2O, pero la reducción con estaño y ácido da NH_2OH. Aunque el NO es termodinámicamente inestable con respecto a sus elementos (Tabla 14.6), no descompone a velocidad apreciable por debajo de 1270 K y por tanto no resiste bien la combustión. El valor positivo de ΔH_f° significa que a temperatura elevada la formación de NO está favorecida y esto es importante durante la combustión de combustibles de motores y aviones en los que el NO es uno de los varios óxidos formados; los óxidos se describen en su conjunto como NO_x (*véase*) y contribuyen a la formación de nebluno fotoquímico o smog en las grandes ciudades.

Una reacción del NO conocida desde principios de los años 1800 es la del ion sulfito para formar $[O_3SNONO]^{2-}$. En el diagrama **14.49** se muestra una estructura de resonancia para este ion. Las longitudes de enlace para la sal de K^+ son consistentes con un enlace sencillo S–N y carácter de doble enlace para N–N, pero también sugieren algo de carácter de múltiple enlace para los enlaces N–O. Se propone que $[O_3SNONO]^{2-}$ se forma por la adición secuencial de NO a $[SO_3]^{2-}$, más que la adición en una etapa del dímero transitorio, ONNO.



Para la sal de K^+
S–N = 175 pm
N–N = 128 pm
N–O = 129, 132 pm

(14.49)

Las Reacciones 14.68 y 14.69 mostraban la formación de sales que contienen el catión $[NO]^+$ (nitrosilo). Se conocen muchas sales y los datos de difracción de rayos X confirman una distancia N-O de 106 pm, es decir, menor que en NO (115 pm). El tratamiento de orbítales moleculares del enlace (*véase* al final del capítulo) es consistente con esta observación. Al pasar de NO a $[NO]^+$ hay un aumento en la frecuencia de vibración de NO (de 1876 a $\approx$2300 cm^{-1}), lo que concuerda con un aumento en la fuerza del enlace. Todas las sales de nitrosilo se descomponen en agua (Ecuación 14.94).

$$[NO]^+ + H_2O \rightarrow HNO_2 + H^+ \quad (14.94)$$

Trióxido de dinitrógeno, N_2O_3

El trióxido de dinitrógeno (Tabla 14.6 y Figura 14.14) se obtiene como un líquido azul oscuro en la Reacción 14.95 a baja temperatura pero, incluso a 195 K, tiene lugar en gran extensión la disociación a NO y N_2O_4 de partida.

$$2NO + N_2O_4 \rightleftharpoons 2N_2O_3 \quad (14.95)$$

El trióxido de dinitrógeno es soluble en agua y es el *anhidrido de ácido* del HNO_2, ácido nitroso (Ecuación 14.96).

$$N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_2 \quad (14.96)$$

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 14.8 NO_x: contaminante troposférico

«NO_x» (pronunciado «NOX») es una combinación de óxidos de nitrógeno que tienen su origen tanto en fuentes naturales (emisiones del suelo y rayos) como artificiales. Los principales culpables, provocados por el hombre, son los escapes de vehículos y aviones y las grandes plantas industriales de energía (por ejemplo, productoras de electricidad); NO_x también contribuye a los efluentes residuales de algunos procesos industriales como la fabricación de ácido adípico y se están desarrollando procesos para reducir los niveles de este contaminante. En los últimos años del siglo veinte, una mayor toma de conciencia sobre el medio ambiente llevó a la regulación de las emisiones de los tubos de escape; las emisiones reguladas son CO, hidrocarburos y NO_x así como materia particulada. Los efectos de NO_x en la troposfera (0-12 km de altitud por encima de la superficie de la Tierra) son el aumento de la concentración de $OH^{\cdot}$ y O_3. Mientras que el O_3 en la parte alta de la atmósfera actúa como barrera frente a la radiación UV, el aumento de los niveles a menor altitud es perjudicial para el tejido pulmonar humano.

Para una guía en la bibliografía, *véase*:

I. Folkins and G. Brasseur (1992) *Chemistry & Industry*, p. 294 – «Mecanismos químicos detrás de la disminución del ozono».

M. G. Lawrence and P. J. Crutzen (1999) *Nature*, vol. 402, p. 167 – «Influencia de las emisiones de NO_x de los barcos en la fotoquímica de la troposfera y en el clima».

L. Ross Raber (1997) *Chemical & Engineering News*, April 14 issue, p. 10 – «Estándares del aire de la Agencia para la Protección del Medio ambiente: ¿se va demasiado lejos y demasiado rápido?»

R.P. Wayne (2000) *Chemistry of Atmospheres*, Oxford University Press, Oxford.

Véase también: **Cuadro 10.3**: baterías para vehículos eléctricos no contaminantes.

Sección 26.7 con **Figura 26.14**: convertidores catalíticos.

Un *anhidrido de ácido* se forma cuando una o más moléculas de ácido pierden una o más moléculas de agua.

Tetraóxido de dinitrógeno, N_2O_4 y dióxido de nitrógeno, NO_2

El tetraóxido de dinitrógeno y el dióxido de nitrógeno (Tabla 14.6 y Figura 14.14) existen en el Equilibrio 14.97 y deben estudiarse juntos.

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \qquad (14.97)$$

El sólido es incoloro y diamagnético, consistente con la presencia de N_2O_4 solo. La disociación de este dímero da el radical NO_2 marrón. El N_2O_4 sólido funde para dar un líquido amarillo, originándose el color por la presencia de un poco de NO_2. A 294 K (pe), el vapor marrón contiene 15% de NO_2; el color del vapor se oscurece al elevar la temperatura y a 413 K la disociación del N_2O_4 es casi completa. Por encima de 413 K, el color se aclara otra vez al disociarse el NO_2 a NO y O_2. La preparación a escala de laboratorio de NO_2 o N_2O_4 es normalmente por descomposición térmica de nitrato de plomo(II) *seco*

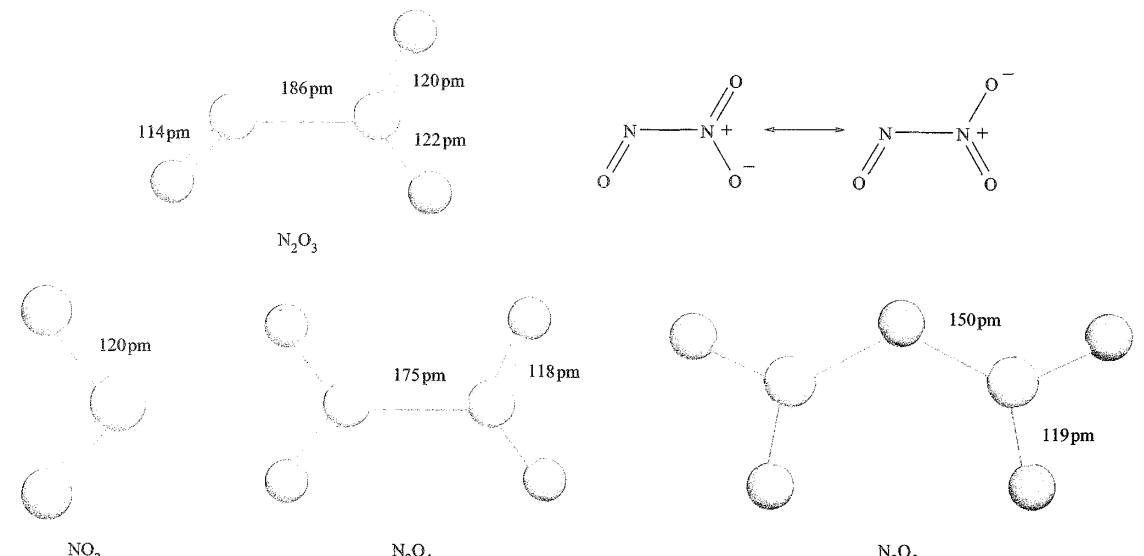


Fig. 14.14 Estructura molecular de N_2O_3 (con estructuras de resonancia), NO_2, N_2O_4 y N_2O_5; las moléculas N_2O_3, N_2O_4 y N_2O_5 son planas. Los enlaces N–N en N_2O_3 y N_2O_4 son especialmente largos (compárese con N_2H_4, Figura 14.4). Código de colores: N, azul; O, rojo.

(Ecuación 14.98); si el gas marrón NO_2 se enfría a $\approx$273 K, el N_2O_4 se condensa como un líquido amarillo.

$$2Pb(NO_3)_2(s) \xrightarrow{\Delta} 2PbO(s) + 4NO_2(g) + O_2(g) \qquad (14.98)$$

El tetraóxido de dinitrógeno es un potente agente oxidante (por ejemplo, *véase*) que ataca muchos metales, incluyendo el Hg, a 298 K. La reacción de NO_2 o N_2O_4 con agua da una mezcla 1 : 1 de ácidos nitroso y nítrico (Ecuación 14.99), aunque el ácido nitroso se desproporciona (*véase* a continuación). Debido a la formación de estos ácidos, el NO_2 atmosférico es corrosivo y contribuye a la «lluvia ácida» (*véase*). En H_2SO_4 concentrado, N_2O_4 da los cationes nitrosilo y nitrilo (Ecuación 14.100). Las reacciones de N_2O_4 con halógenos se han descrito en la Sección 14.7 y los usos de N_2O_4 como disolvente no acuoso se resumieron en la Sección 8.11.

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3 \qquad (14.99)$$

$$N_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow [NO]^+ + [NO_2]^+ + [H_3O]^+ + 3[HSO_4]^- \qquad (14.100)$$

El catión nitrilo **14.50** es lineal, en comparación con las estructuras angulares de NO_2 (Figura 14.14) y de $[NO_2]^-$ ($\angle$ O–N–O = 115°).

$$O{=}\overset{+}{N}{=}O$$

115 pm

(14.50)

Pentaóxido de dinitrógeno, N_2O_5

El pentaóxido de dinitrógeno (Tabla 14.6 y Figura 14.14) es el anhidrido de ácido del HNO_3 y se prepara según la Reacción 14.101.

$$2HNO_3 \xrightarrow[\text{(agente deshidratante)}]{P_2O_5} N_2O_5 + H_2O \qquad (14.101)$$

Forma cristales incoloros delicuescentes (*véase*) pero se descompone lentamente por encima de 273 K para dar N_2O_4 y O_2. En estado sólido, N_2O_5 consiste en iones $[NO_2]^+$ y $[NO_3]^-$, pero el vapor contiene moléculas planas (Figura 14.14). Una forma molecular del sólido puede formarse por enfriamiento repentino del vapor a 93 K. El pentaóxido de dinitrógeno reacciona violentamente con agua dando HNO_3 y es un oxidante fuerte (por ejemplo, Reacción 14.102).

$$N_2O_5 + I_2 \rightarrow I_2O_5 + N_2 \qquad (14.102)$$

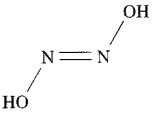
14.9 Oxoácidos de nitrógeno

Ácido hiponitroso, $H_2N_2O_2$

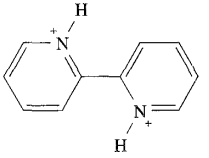
Una disolución acuosa de hiponitrito de sodio puede prepararse a partir de nitritos orgánicos por la Reacción 14.103 o por reducción de $NaNO_2$ con amalgama de sodio. La adición de Ag^+ conduce a la precipitación de $Ag_2N_2O_2$. El tratamiento de esta sal con HCl anhidro en dietil éter seco lleva a la formación de ácido hiponitroso.

$$RONO + NH_2OH + 2EtONa \rightarrow Na_2N_2O_2 + ROH + 2EtOH \qquad (14.103)$$

El $H_2N_2O_2$ libre es un ácido débil. Es potencialmente explosivo, descomponiéndose espontáneamente en N_2O y H_2O. El ion hiponitrito, $[N_2O_2]^{2-}$, existe en las formas *trans* y *cis*. La configuración *trans* es la más estable cinéticamente y se ha confirmado en la estructura en estado sólido de $Na_2N_2O_2 \cdot 5H_2O$. Los datos espectroscópicos para $H_2N_2O_2$ también indican una configuración *trans* (estructura **14.51**). En la sal 2,2'-bipiridinio del ácido hiponitroso, los átomos de hidrógeno están involucrados en enlaces de hidrógeno O···H–N entre *trans*-$[N_2O_2]^{2-}$ y cationes 2,2'-bipiridinio (**14.52**).



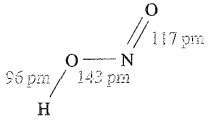
(14.51)



(14.52)

Ácido nitroso, HNO_2

El ácido nitroso se conoce solo en disolución y en fase vapor; en esta última, tiene la estructura **14.53**. Es un ácido débil (pK_a = 3.37), pero es inestable en relación a la desproporción en disolución (Ecuación 14.104). Puede prepararse *in situ* por la Reacción 14.105, siendo elegidos los reactivos solubles en agua para dar una sal metálica insoluble como producto. $AgNO_2$ es insoluble pero otros nitritos metálicos son solubles en agua.



(14.53)

$$3HNO_2 \rightarrow 2NO + HNO_3 + H_2O \qquad (14.104)$$

$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{aqu} BaSO_4 + 2HNO_2 \qquad (14.105)$$

El nitrito de sodio es un reactivo importante en la preparación de compuestos de diazonio, por ejemplo Reacción 14.106 en la cual el HNO_2 se prepara *in situ*. Los nitratos de metales alcalinos dan los nitritos cuando se calientan solos o, mejor, con Pb (Reacción 14.107).

$$PhNH_2 \xrightarrow{NaNO_2,\ HCl,\ <273\ K} [PhN_2]^+Cl^- \qquad (14.106)$$

$$NaNO_3 + Pb \xrightarrow{\Delta} NaNO_2 + PbO \qquad (14.107)$$

El ácido nitroso puede ser oxidado a $[NO_3]^-$ por agentes oxidantes fuertes como $[MnO_4]^-$ acidificado. Los productos de la reducción de HNO_2 dependen del reductor:

APLICACIONES

Cuadro 14.9 Demanda comercial de HNO_3

La producción industrial de ácido nítrico (Esquema 14.109) se lleva a cabo a gran escala y su fabricación está estrechamente ligada a la del amoniaco. Alrededor del 80% de todo el HNO_3 producido se destina a la conversión en fertilizantes, siendo $[NH_4][NO_3]$ un producto clave:

$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow [NH_4][NO_3]$$

El nitrato de amonio tiene otras aplicaciones importantes: aproximadamente un 25% de la producción se utiliza directamente en explosivos, pero su fácil accesibilidad lo hacen un objetivo para su mal uso, por ejemplo en el atentado de Oklahoma City en 1995. La naturaleza potencialmente explosiva de $[NH_4][NO_3]$ también hace de él un compuesto químico de alto riesgo para el transporte.

El ácido nítrico se produce normalmente como una disolución acuosa que contiene 50-70% de HNO_3 en peso y esto es muy adecuado para su uso en la industria de los fertilizantes. Sin embargo, para la aplicación de HNO_3 como agente de nitración en la producción, por ejemplo, de explosivos, se necesita ácido con >98% de HNO_3 en peso. La destilación ordinaria no es apropiada porque HNO_3 y H_2O forman un azeótropo (*véase* texto). Métodos alternativos son la deshidratación utilizando H_2SO_4 concentrado o adaptar la oxidación de NH_3 (Ecuación 14.21 y primera etapa del Esquema 14.109) para incluir una etapa final:

$$2N_2O_4 + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4HNO_3$$

Véase también **Cuadro 14.3**: Amoniaco: un gigante industrial.

- se forma NO con I^- o Fe^{2+};
- se obtiene N_2O con Sn^{2+};
- se produce NH_2OH en la reducción con SO_2;
- se forma NH_3 con Zn en disolución alcalina.

El control cinético y no el termodinámico sobre una reacción se pone de manifiesto en el hecho de que, en disolución diluida, HNO_2, pero no HNO_3, oxida I^- a I_2. Las Ecuaciones 14.108 muestran que los valores de E°_{cel} para estas reacciones redox son similares; el ácido nitroso es un oxidante más rápido, y no más fuerte, que el ácido nítrico diluido.

$$\left.\begin{array}{ll} I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- & E^\circ = +0.54\ V \\ [NO_3]^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O & E^\circ = +0.93\ V \\ HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O & E^\circ = +0.98\ V \end{array}\right\} \quad (14.108)$$

Ácido nítrico, HNO_3 y sus derivados

El ácido nítrico es un compuesto químico industrial importante y se fabrica a gran escala en el proceso Haber-Bosch estrechamente relacionado con la producción de NH_3; la primera etapa es la oxidación del NH_3 a NO (Ecuación 14.21). Después de enfriar, el NO se mezcla con aire y se absorbe en agua a contracorriente. Las reacciones implicadas se resumen en el Esquema 14.109; esto produce HNO_3 con una concentración de $\approx$60% en peso y puede ser concentrado al 68% por destilación.

$$\left.\begin{array}{l} 2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2 \\ 2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 \\ N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 \\ 2HNO_2 \rightarrow NO + NO_2 + H_2O \\ 3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO \end{array}\right\} \quad (14.109)$$

Puede prepararse ácido nítrico puro en el laboratorio añadiendo H_2SO_4 a KNO_3 y destilando el producto *a vacío*. Es un líquido incoloro, pero debe guardarse por debajo de 273 K para impedir la ligera descomposición (Ecuación 14.110) que le da al ácido un color amarillo.

$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2 \quad (14.110)$$

El HNO_3 concentrado normal es el *azeótropo* que contiene 68% en peso de HNO_3 y hierve a 393 K; la descomposición fotoquímica tiene lugar por la Reacción 14.110. El HNO_3 fumante es naranja debido a la presencia de un exceso de NO_2.

Un *azeótropo* es una mezcla de dos líquidos que destila sin alteración siendo la composición de líquido y vapor, la misma. A diferencia de una sustancia pura, la composición de la mezcla azeotrópica depende de la presión.

En disolución acuosa, el HNO_3 actúa como un ácido fuerte que ataca la mayor parte de los metales, a menudo más rápidamente si hay una traza de HNO_2. Son excepciones el Au y los *metales del grupo del platino* (*véase*); Fe y Cr se pasivan con HNO_3 concentrado. Las Ecuaciones 8.8-8.10 son ejemplos en los que HNO_3 actúa como base.

Estaño, arsénico y unos pocos metales del bloque *d* se convierten en sus óxidos al tratarlos con HNO_3, pero otros forman nitratos. Solo Mg, Mn y Zn desprenden H_2 en ácido nítrico *muy diluido*. Si el metal es un reductor más fuerte que el H_2, la reacción con HNO_3 reduce el ácido a N_2, NH_3, NH_2OH o N_2O; otros metales liberan NO o NO_2 (por ejemplo, Reacciones 14.111 y 14.112).

$$3Cu(s) + 8HNO_3(aq) \rightarrow 3Cu(NO_3)_2(aq) + 4H_2O(l) + 2NO(g) \quad (14.111)$$

$$Cu(s) + 4HNO_3(aq) \rightarrow Cu(NO_3)_2(aq) + 2H_2O(l) + 2NO_2(g) \quad (14.112)$$

Se conocen muchas sales de nitratos metálicos. Los nitratos anhidros de metales del grupo 1, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ag^+ y Pb^{2+} son fácilmente accesibles pero, para otros metales, las sales de nitra-

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 14.10 Nitratos y nitritos en agua residual

Los niveles de $[NO_3]^-$ en agua residual están controlados por legislación y los límites están recomendados por la Organización Mundial de la Salud, la Agencia para la Protección del Medio ambiente (en EEUU) y la Comunidad Europea. Los nitritos, por su toxicidad, también deben ser eliminados. Los métodos de eliminación de nitrato incluyen intercambio aniónico, ósmosis inversa (*véase* **Cuadro 15.3**) y desnitrificación. El último es un proceso biológico en el cual ciertas bacterias anaerobias reducen $[NO_3]^-$ y $[NO_2]^-$ a N_2:

$$2[NO_3]^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons N_2 + 6H_2O$$
$$2[NO_2]^- + 8H^+ + 6e^- \rightleftharpoons N_2 + 4H_2O$$

Otros métodos para eliminar $[NO_2]^-$ suponen la oxidación:

$$[NO_2]^- + [OCl]^- \rightarrow [NO_3]^- + Cl^-$$
$$[NO_2]^- + H_2O_2 \rightarrow [NO_3]^- + H_2O$$

siendo después eliminado $[NO_3]^-$ como se ha descrito anteriormente. El nitrito puede eliminarse también por reducción con urea o ácido sulfámico:

$$[NO_2]^- + H_2NSO_3H \rightarrow N_2 + [HSO_4]^- + H_2O$$

Para información relacionada, véase **Cuadro 15.3**: Purificación del agua.

to anhidras se preparan normalmente utilizando N_2O_4 (*véase*). La preparación de $Mn(NO_3)_2$ y $Co(NO_3)_2$ anhidros por deshidratación lenta de las correspondientes sales hidratadas con HNO_3 concentrado y óxido de fósforo(V) ilustra una estrategia alternativa. Las sales nitrato de todos los metales y cationes como $[NH_4]^+$ son solubles en agua. Los nitratos de metales alcalinos se descomponen al calentar, a nitrito (Reacción 14.113, *véase también* Ecuación 14.107). La descomposición de NH_4NO_3 depende de la temperatura (Ecuaciones 14.6 y 14.87). La mayor parte de los nitratos metálicos se descomponen en el óxido al calentar (Reacción 14.114), pero los nitratos de plata y mercurio(II) dan el respectivo metal (Ecuación 14.115).

$$2KNO_3 \xrightarrow{\Delta} 2KNO_2 + O_2 \qquad (14.113)$$

$$2Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} 2CuO + 4NO_2 + O_2 \qquad (14.114)$$

$$2AgNO_3 \xrightarrow{\Delta} 2Ag + 2NO_2 + O_2 \qquad (14.115)$$

Muchos compuestos orgánicos e inorgánicos se oxidan en HNO_3 concentrado, aunque el ion nitrato en disolución acuosa es normalmente un oxidante muy *lento* (*véase* anteriormente). El *agua regia* contiene Cl_2 libre y ONCl y ataca el Au (Reacción 14.116) y el Pt con la formación de complejos de cloro.

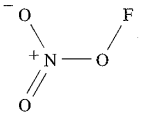
$$Au + HNO_3 + 4HCl \rightarrow HAuCl_4 + NO + 2H_2O \qquad (14.116)$$

El *agua regia* es una mezcla de ácidos nítrico y clorhídrico concentrados.

El HNO_3 concentrado oxida I_2, P_4 y S_8 a HIO_3, H_3PO_4 y H_2SO_4, respectivamente.

La estructura molecular del HNO_3 se representa en la Figura 14.15a; las diferencias en las distancias de enlace N–O se entienden fácilmente por las estructuras de resonancia mostradas. El ion nitrato tiene una estructura trigonal plana (D_{3h}) y la equivalencia de los enlaces puede razonarse utilizando la teoría de enlace de valencia o de orbitales moleculares (Figuras 4.25 y 14.15b). Se consideró un tratamiento OM para el enlace de $[NO_3]^-$ en la Figura 4.25 y describía cómo la interacción entre el orbital 2*p* del N y un orbital del grupo ligando que implica orbitales 2*p* del O en fase, da lugar a un OM ocupado en $[NO_3]^-$ que tiene carácter de enlace π deslocalizado en los cuatro átomos.

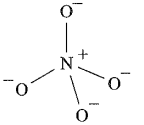
El átomo de hidrógeno en HNO_3 puede ser sustituido por flúor tratando HNO_3 diluido o KNO_3 con F_2. El producto, nitrato de flúor, **14.54**, es un gas explosivo que reacciona lentamente con H_2O pero rápidamente con álcali acuoso (Ecuación 14.117).



(14.54)

$$2FONO_2 + 4[OH]^- \rightarrow 2[NO_3]^- + 2F^- + 2H_2O + O_2 \qquad (14.117)$$

La reacción de $NaNO_3$ con Na_2O a 570 K conduce a la formación de Na_3NO_4 (ortonitrato de sodio); K_3NO_4 puede prepararse de forma análoga. Los datos de difracción de rayos X confirman que el ion $[NO_4]^{3-}$ es tetraédrico con longitudes de enlace N–O de 139 pm, consistentes con un carácter de enlace sencillo. El ácido libre H_3NO_4 no se conoce.



(14.55)

14.10 Óxidos de fósforo, arsénico, antimonio y bismuto

Todos los elementos del grupo 15 del P al Bi forman dos óxidos, E_2O_3 (o E_4O_6) y E_2O_5 (o E_4O_{10}), haciéndose menos estable el último al bajar en el grupo:

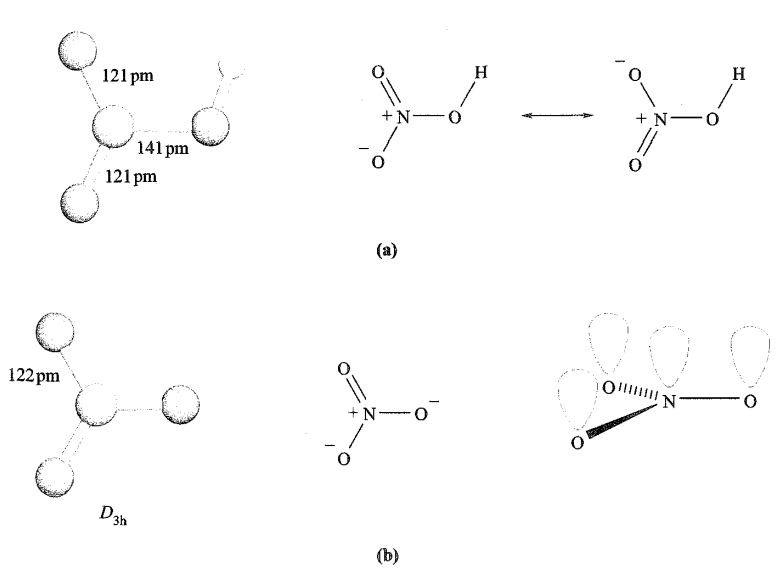


Fig. 14.15 (a) Estructura plana de HNO_3 en fase gas y las estructuras de resonancia adecuadas. (b) Estructura molecular del anión $[NO_3]^-$ plano; la equivalencia de los tres enlaces N–O puede razonarse por la teoría de enlace de valencia (se muestra una de las tres estructuras de resonancia) o por la teoría OM (se forman enlaces π parciales por solapamiento de orbitales atómicos $2p$ de N y O y el enlace p está deslocalizado en el esqueleto NO_3 como se mostró en la Figura 4.25). Código de colores: N, azul; O, rojo; H, blanco.

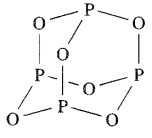
- E_2O_5 (E = P, As, Sb, Bi) son ácidos;
- P_4O_6 es ácido;
- As_4O_6 y Sb_4O_6 son anfóteros;
- Bi_2O_3 es básico.

Además, la discusión siguiente introduce algunos otros óxidos de fósforo.

Óxidos de fósforo

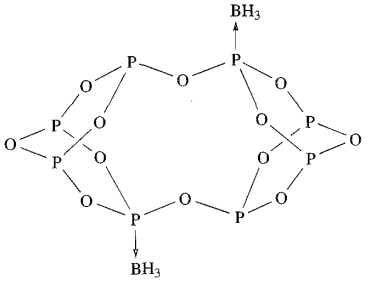
El óxido de fósforo(III), P_4O_6, se obtiene quemando fósforo blanco con un suministro limitado de O_2. Es un sólido incoloro, volátil (pf 297 K, pe 447 K) con estructura molecular **14.56**; las distancias de enlace P–O (165 pm) concuerdan con enlaces sencillos y los ángulos P–O–P y O–P–O son 128° y 99°, respectivamente. El óxido es soluble en dietil éter o benceno, pero reacciona con agua fría (Ecuación 14.118).

$$P_4O_6 + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_3 \qquad (14.118)$$



(14.56)

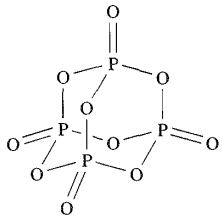
Cada átomo de P en P_4O_6 lleva un par de electrones solitario y el P_4O_6 puede por tanto actuar como base de Lewis. Se ha informado de aductos con uno o dos equivalentes de BH_3 pero la reacción de P_4O_6 con un equivalente de $Me_2S \cdot BH_3$ seguida de cristalización lenta en disolución de benceno a 244 K da $P_8O_{12}(BH_3)_2$ (**14.57**) más que un aducto de P_4O_6. La estructura en estado sólido confirma que la dimerización de P_4O_6 ha tenido lugar por ruptura del enlace P–O en la estructura **14.56**, formando de nuevo los enlaces P–O entre las unidades monoméricas. Hasta la fecha, el P_8O_{12} libre no ha sido aislado.



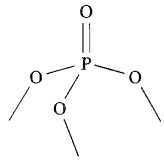
(14.57)

El óxido de fósforo más importante es P_4O_{10} (óxido de fósforo(V)), llamado comúnmente *pentóxido de fósforo*. Puede prepararse directamente a partir de P_4 (Ecuación 14.8) o por oxidación de P_4O_6. En fase vapor, el óxido de fósforo(V) contiene moléculas P_4O_{10} con la estructura **14.58**; las distancias de enlace P-O_{puente} y P–$O_{terminal}$ son 160 y 140 pm. Cuando el vapor condensa rápidamente, se obtiene un sólido volátil y muy higroscópico que también contiene moléculas P_4O_{10}. Si este sólido se calienta en un recipiente cerrado durante varias horas y el material fundido se mantiene a temperatura elevada antes de dejar que se enfríe, el sólido obtenido es macromolecular. Existen tres formas polimorficas a presión y temperatura ordinarias, siendo el bloque de construcción básico la unidad **14.59**; solo tres de los cuatro átomos de O están disponibles para interconectar las unidades

PO_4 a través de puentes P–O–P. El óxido de fósforo(V) tiene una gran afinidad por el agua (Ecuación 14.119) y es el anhidrido de la amplia variedad de oxoácidos descritos en la Sección 14.11. Se le utiliza como agente desecante (*véase*).



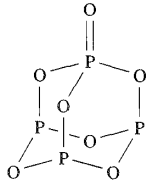
(14.58)



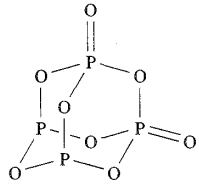
(14.59)

$$P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4 \qquad (14.119)$$

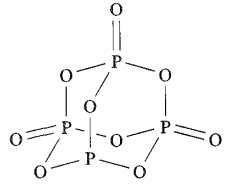
Otros tres óxidos de fósforo, P_4O_7 (**14.60**), P_4O_8 (**14.61**) y P_4O_9 (**14.62**) tienen estructuras relacionadas con las de P_4O_6 y P_4O_{10}.



(14.60)



(14.61)



(14.62)

Estos óxidos son especies mixtas P(III)P(V), en las que cada centro lleva un grupo oxo terminal que es oxidado a P(V). Por ejemplo, P_4O_8 se obtiene calentando P_4O_6 en un tubo sellado a 710 K, siendo el otro producto el fósforo rojo.

Óxidos de arsénico, antimonio y bismuto

Los productos normales de la combustión de As y Sb son los óxidos de As(III) y Sb(III) (Ecuación 14.11). El vapor y el polimorfo sólido de elevada temperatura de cada óxido contiene moléculas E_4O_6 (E = As o Sb) estructuralmente relacionadas con **14.56**. Los polimorfos de temperatura más baja tienen estructuras en capas con átomos As o Sb piramidales trigonales. La condensación del vapor de As_4O_6 por encima de 520 K conduce a la formación de As_2O_3 vítreo. El óxido de arsénico(III) es un importante precursor en la química del arsénico y se prepara industrialmente a partir del sulfuro (Sección 14.2). La disolución de As_2O_3 en agua da una disolución muy débilmente ácida y es probable que la especie presente sea $As(OH)_3$ (*ácido arsenioso*) aunque éste no ha sido aislado nunca; la cristalización de disoluciones acuosas da As_2O_3. El óxido de arsénico(III) se disuelve en álcali acuoso para dar sales que contienen el ion $[AsO_2]^-$ y en HCl acuoso con la formación de $AsCl_3$. Las propiedades de Sb_2O_3 en agua y en álcali acuoso o HCl se parecen a las de As_2O_3.

El óxido de bismuto(III) se encuentra en la naturaleza como *bismita* y se forma cuando el Bi se combina con O_2 al calentarlo. A diferencia de los anteriores miembros del grupo 15, no se observan especies moleculares para Bi_2O_3 y la estructura se parece más a la de un óxido *metálico* típico.

El óxido de arsénico(V) se prepara más fácilmente por la Reacción 14.120 que por oxidación directa de los elementos. La ruta utiliza el hecho de que el As_2O_5 es el anhidrido de ácido del ácido arsénico, H_3AsO_4. En estado sólido, As_2O_5 tiene una estructura de red que consiste en unidades octaédricas AsO_6 y tetraédricas AsO_4 enlazadas por As–O–As.

$$As_2O_3 \xrightarrow{HNO_3\ conc} 2H_3AsO_4 \xrightarrow{deshidratación} As_2O_5 + 3H_2O \qquad (14.120)$$

El óxido de antimonio(V) puede prepararse por reacción de Sb_2O_3 con O_2 a temperatura y presión elevadas. Cristaliza con una estructura de red en la cual los átomos de Sb están en posición octaédrica con respecto a los seis átomos de O. El óxido de bismuto(V) no está bien caracterizado y su formación requiere la acción de oxidantes fuertes (por ejemplo, hipoclorito alcalino) sobre Bi_2O_3.

14.11 Oxoácidos de fósforo

La Tabla 14.7 recoge oxoácidos de fósforo seleccionados. Se trata de un importante grupo de compuestos, pero los ácidos son difíciles de clasificar de una manera sencilla. Deberíamos recordar que la basicidad de cada ácido corresponde al número de grupos OH *y no simplemente al número total de átomos de hidrógeno*, por ejemplo H_3PO_3 y H_3PO_4 son dibásico y monobásico, respectivamente (Tabla 14.7). Absorciones diagnósticas en los espectros IR de H_3PO_3 y H_3PO_4 confirman la presencia de enlaces P–H; los hidrógenos unidos a P no se ionizan en disolución acuosa.

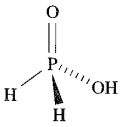
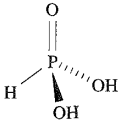
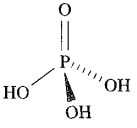
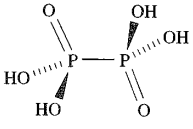
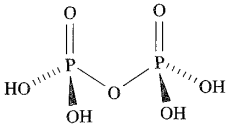
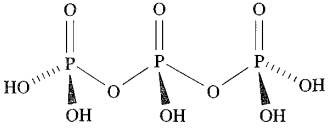
Ácido fosfínico, H_3PO_2

La reacción de fósforo blanco con álcali acuoso (Ecuación 14.9) produce el ion fosfinato (o hipofosfito), $[H_2PO_2]^-$. Utilizando $Ba(OH)_2$ como álcali, precipitando los iones Ba^{2+} como $BaSO_4$ y evaporando la disolución acuosa, pueden obtenerse cristales blancos delicuescentes de H_3PO_2. En disolución acuosa, el H_3PO_2 es un ácido monobásico bastante fuerte (Ecuación 14.121 y Tabla 14.7).

$$H_3PO_2 + H_2O \rightleftharpoons [H_3O]^+ + [H_2PO_2]^- \qquad (14.121)$$

El ácido fosfínico y sus sales son agentes reductores y $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ se utiliza industrialmente en un proceso de reducción no electroquímico que recubre con níquel, por ejemplo,

Tabla 14.7 Oxoácidos de fósforo seleccionados; los nombres más antiguos todavía en uso se dan entre paréntesis.

Fórmula	Nombre	Estrucutra	Valores pK_a
H_3PO_2	Ácido fosfínico (ácido hipofosforoso)		pK_a = 1.24
H_3PO_3	Ácido fosfónico (ácido fosforoso)		pK_a(1) = 2.00; pK_a(2) = 6.59
H_3PO_4	Ácido fosfórico (ácido ortofosfórico)		pK_a(1) = 2.21; pK_a(2) = 7.21; pK_a(3) = 12.67
$H_4P_2O_6$	Ácido hipofosfórico		pK_a(1) = 2.2; pK_a(2) = 2.8; pK_a(3) = 7.3; pK_a(4) = 10.0
$H_4P_2O_7$	Ácido difosfórico (ácido pirofosfórico)		pK_a(1) = 0.85; pK_a(2) = 1.49; pK_a(3) = 5.77; pK_a(4) = 8.22
$H_5P_3O_{10}$	Ácido trifosfórico		pK_a(1) $\leqslant$ 0 pK_a(2) = 0.89; pK_a(3) = 4.09; pK_a(4) = 6.98; pK_a(5) = 9.93

el acero. Al calentar, H_3PO_2 se desproporciona según la Ecuación 14.122, estando determinados los productos por la temperatura de reacción.

$$\left.\begin{array}{l} 3H_3PO_2 \xrightarrow{\Delta} PH_3 + 2H_3PO_3 \\ \text{o} \\ 2H_3PO_2 \xrightarrow{\Delta} PH_3 + H_3PO_4 \end{array}\right\} \qquad (14.122)$$

Ácido fosfónico, H_3PO_3

El ácido fosfónico (denominado comúnmente *ácido fosforoso*) puede ser cristalizado a partir de la disolución obtenida al añadir agua con hielo a P_4O_6 (Ecuación 14.118) o PCl_3 (Ecuación 14.72). El H_3PO_3 puro forma cristales incoloros, delicuescentes (pf 343 K) y en estado sólido, las moléculas de ácido (Tabla 14.7) están unidas por enlaces de hidrógeno para formar una red tridimensional. En disolución acuosa, es dibásico (Ecuaciones 14.123 y 14.124).

$$H_3PO_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons [H_3O]^+ + [H_2PO_3]^- \qquad (14.123)$$

$$[H_2PO_3]^-(aq) + H_2O \rightleftharpoons [H_3O]^+ + [HPO_3]^{2-} \qquad (14.124)$$

Las sales que contienen el ion $[HPO_3]^{2-}$ se llaman *fosfonatos*. Aunque el nombre «fosfito» se sigue utilizando, es una posible fuente de confusión ya que ésteres del tipo $P(OR)_3$ también se llaman fosfitos, por ejemplo $P(OEt)_3$ es trietilfosfito.

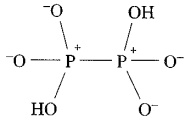
El ácido fosfónico es un reductor pero se desproporciona al calentar (Ecuación 14.125).

$$4H_3PO_3 \xrightarrow{470\ K} PH_3 + 3H_3PO_4 \qquad (14.125)$$

Ácido hipofosfórico, $H_4P_2O_6$

La reacción entre el fósforo rojo y NaOCl o $NaClO_2$ da $Na_2H_2P_2O_6$, que puede convertirse en disolución acuosa en el dihidrato del ácido libre que está mejor formulado como

$[H_3O]_2[H_2P_2O_6]$. La deshidratación utilizando P_4O_{10} da $H_4P_2O_6$. La primera indicación de un dímero con enlace P–P (es decir, en lugar de H_2PO_3) vino de la observación de que el ácido era diamagnético y los datos de difracción de rayos X para la sal $[NH_4]_2[H_2P_2O_6]$ han confirmado este rasgo estructural. Todos los enlaces P–O terminales son de la misma longitud (157 pm) y la descripción del enlace mostrada en el diagrama **14.63** es consistente con esta observación. De acuerdo con nuestros comentarios sobre especies hipervalentes en la Sección 14.3, esta descripción es más adecuada que un par de estructuras de resonancia, cada una con un enlace P=O y un enlace $P–O^-$. El ácido es termodinámicamente inestable con respecto a la desproporcionación y la Reacción 14.126 ocurre lentamente en disolución acuosa. Por esta razón, $H_4P_2O_6$ no puede prepararse por reducción de H_3PO_4 o por oxidación de H_3PO_3 en medio acuoso. De ahí la necesidad de usar un precursor (es decir, fósforo elemental) en el cual ya esté presente el enlace P–P.



(14.63)

$$H_4P_2O_6 + H_2O \rightarrow H_3PO_3 + H_3PO_4 \qquad (14.126)$$

Ácido fosfórico, H_3PO_4 y sus derivados

El ácido fosfórico se prepara a partir de roca fosfórica (Ecuación 14.127) o por hidratación de P_4O_{10} (Ecuación 14.119).

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4 \qquad (14.127)$$

El ácido puro forma cristales incoloros delicuescentes (pf 315 K). Tiene una estructura molecular (Tabla 14.7) con distancias de enlace P–OH y P–O de 157 y 152 pm; esta diferencia es apreciablemente menor que en P_4O_{10} (estructura **14.58**) y es el resultado de enlace de hidrógeno extensivo en el estado cristalino que une las moléculas de H_3PO_4 en una red en capas. Si se deja en reposo, el H_3PO_4 cristalino forma rápidamente un líquido viscoso. En éste y en el ácido del 85% (en peso con agua) disponible comercialmente, el enlace de hidrógeno extensivo es responsable de la naturaleza siruposa del ácido. En disoluciones acuosas diluidas, las moléculas de ácido forman enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua más que entre sí.

El ácido fosfórico es muy estable y no tiene propiedades oxidantes excepto a temperaturas muy elevadas. El H_3PO_4 acuoso es un ácido triprótico (Tabla 14.7) y pueden aislarse sales que contienen $[H_2PO_4]^-$, $[HPO_4]^{2-}$ y $[PO_4]^{3-}$. Así, pueden prepararse tres sales de Na^+ en condiciones adecuadas de neutralización; el fosfato de sodio ordinario es $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ y la sal común de K^+ es KH_2PO_4. Los fosfatos de sodio son muy utilizados en disoluciones acuosas tampón y el fosfato de tri-*n*-butilo es un valioso disolvente para la extracción de iones metálicos de disoluciones acuosas (*véase* [illegible]).

Cuando se calienta el H_3PO_4 a 510 K, se deshidrata a ácido difosfórico (Ecuación 14.128). La comparación de las estructuras de estos ácidos (Tabla 14.7) muestra que el agua se elimina con la consiguiente formación del puente P–O–P. El calentamiento adicional da ácido trifosfórico (Ecuación 14.129).

$$2H_3PO_4 \xrightarrow{\Delta} H_4P_2O_7 + H_2O \qquad (14.128)$$

$$H_3PO_4 + H_4P_2O_7 \xrightarrow{\Delta} H_5P_3O_{10} + H_2O \qquad (14.129)$$

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 14.11 Fertilizantes de fosfato: esenciales para los cultivos pero... ¿están dañando nuestros lagos?

Como señalamos en el Cuadro 14.3, la demanda mundial de fertilizantes es enorme y el consumo mundial aumenta a un ritmo entre 2% y 3% al año. El fósforo es un nutriente esencial para las plantas y hasta el 90% (según el país) de la roca fosfórica (*véase* **Sección 14.2**) extraída se consume en la fabricación de fertilizantes que contienen fósforo. La roca fosfórica insoluble se trata con H_2SO_4 concentrado para generar fertilizantes solubles de *superfosfato* que contienen $Ca(H_2PO_4)_2$ mezclado con $CaSO_4$ y otros sulfatos; la reacción entre la roca fosfórica y el H_3PO_4 da *superfosfato triple*, principalmente $Ca(H_2PO_4)_2$. Los fertilizantes de fosfato de amonio son fuentes valiosas de *ambos*, N y P. Los ecologistas están preocupados por los efectos que los fosfatos y polifosfatos de fertilizantes y detergentes tienen en el equilibrio natural de las poblaciones de los lagos. Los fosfatos de las aguas residuales que fluyen a los lagos contribuyen al crecimiento excesivo de algas (*eutrofización*), cuya presencia hace disminuir el O_2, afectando por tanto a los peces y otras formas de vida acuática. Sin embargo, la cuestión de los fosfatos no está clara: estudios de campo recientes indican que la adición de fosfatos a lagos ácidos (resultado de la contaminación con lluvia ácida) estimula el desarrollo de las plantas, lo que a su vez conduce a la producción de $[OH]^-$, que neutraliza el exceso de ácido.

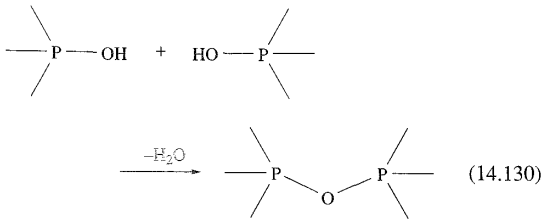
Bibliografía adicional

W. Davison, D. G. George and N. J. A. Edwards (1995) *Nature*, vol. 377, p. 504 – «Inversión controlada de la acidificación de los lagos por tratamiento con fertilizantes fosfato».

R. Gächter and B. Müller (2003) *Limnology and Oceanography*, vol. 48, p. 929 – «Por qué la retención de fósforo en los lagos no depende necesariamente del suministro de oxígeno a la superficie de sedimentos».

B. Moss (1996) *Chemistry & Industry*, p. 407 – «Inundación de la tierra con nutrientes – el problema de la eutrofización».

Las especies con puentes P–O–P se denominan comúnmente *fosfatos condensados* y la Ecuación 14.130 muestra el proceso general de condensación.

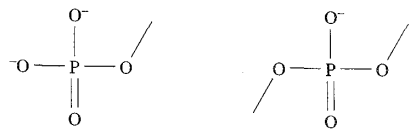


(14.130)

La hidrólisis *controlada* de P_4O_{10} a veces resulta útil para preparar ácidos fosfóricos condensados. En principio, la condensación de los iones fosfato (por ejemplo, Reacción 14.131) debería estar favorecida a pH bajo, pero en la práctica tales reacciones normalmente son lentas.

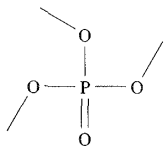
$$2[PO_4]^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons [P_2O_7]^{4-} + H_2O \qquad (14.131)$$

Obviamente, el número de grupos OH de una unidad en particular determina la extensión del proceso de condensación. En la formación de aniones fosfato condensados, los grupos al final de la cadena (**14.64**) se forman a partir de $[HPO_4]^{2-}$, los miembros de la cadena (**14.65**) a partir de $[H_2PO_4]^-$ y los grupos de entrecruzamiento (**14.66**) a partir de H_3PO_4.



(14.64)

(14.65)



(14.66)

En los ácidos condensados libres tales como $H_5P_3O_{10}$, pueden distinguirse diferentes ambientes de fósforo por espectroscopía ^{31}P-RMN o por métodos químicos:

- los valores de pK_a para las disociaciones sucesivas de protón dependen de la posición del grupo OH; los átomos de P terminales llevan un protón fuertemente ácido y otro débil, mientras que cada átomo de P en el centro de la cadena lleva un grupo fuertemente ácido;
- los puentes P–O–P de entrecruzamiento son hidrolizados por el agua mucho más rápidamente que otras unidades de esa naturaleza.

El ácido fosfórico condensado más sencillo, $H_4P_2O_7$, es un sólido a 298 K y puede obtenerse por la Reacción 14.128 o, en forma más pura, por la Reacción 14.132. Es un ácido más fuerte que el H_3PO_4 (Tabla 14.7).

$$5H_3PO_4 + POCl_3 \rightarrow 3H_4P_2O_7 + 3HCl \qquad (14.132)$$

La sal de sodio $Na_4P_2O_7$ se obtiene calentando Na_2HPO_4 a 510 K; obsérvese la relación electrónica y estructural entre $[P_2O_7]^{4-}$ (en el cual las distancias de enlace terminal P–O son iguales) y $[Si_2O_7]^{6-}$, **13.18**. En disolución acuosa, $[P_2O_7]^{4-}$ se hidroliza muy lentamente a $[PO_4]^{3-}$ y los dos iones pueden distinguirse por ensayos químicos, por ejemplo la adición de iones Ag^+ precipita $Ag_4P_2O_7$ blanco o Ag_3PO_4 amarillo pálido.

El ácido denominado «ácido metafosfórico» con una fórmula empírica de HPO_3, es realmente una mezcla pegajosa de ácidos poliméricos obtenida calentando H_3PO_4 y $H_4P_2O_7$ a $\approx$600 K. Se conoce más sobre las sales de estos ácidos que sobre los ácidos en sí. Por ejemplo, puede aislarse $Na_3P_3O_9$ calentando NaH_2PO_4 a 870-910 K y manteniendo la materia fundida a 770 K para dejar que el vapor de agua se vaya. Contiene el ion cíclico $[P_3O_9]^{3-}$ (ion *ciclo*-trifosfato, Figura 14.16a) que tiene una conformación de silla. En disolución alcalina, $[P_3O_9]^{3-}$ se hidroliza a $[P_3O_{10}]^{5-}$ (ion trifosfato, Figura 14.16b). Las sales $Na_5P_3O_{10}$ y $K_5P_3O_{10}$ (junto con varios hidratos) están bien caracterizadas y $Na_5P_3O_{10}$ (obtenida mediante la Reacción 14.133) se utiliza en detergentes en los que actúa para ablandar el agua; el uso de los polifosfatos como agentes secuestrantes se mencionó en las Secciones 11.7 y 11.8. El ácido precursor $H_5P_3O_{10}$ no ha sido preparado en forma pura, pero la valoración de disoluciones permite determinar valores de pK_a (Tabla 14.7).

$$2Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 \xrightarrow{550\text{–}650\ K} Na_5P_3O_{10} + 2H_2O \qquad (14.133)$$

La sal $Na_4P_4O_{12}$ puede prepararse calentando $NaHPO_4$ con H_3PO_4 a 670 K y enfriando lentamente el fundido. Otra posibilidad es tratar la forma volátil del P_4O_{10} con una disolución acuosa enfriada con hielo de NaOH y $NaHCO_3$. La Figura 14.16c muestra la estructura de $[P_4O_{12}]^{4-}$ en la cual el anillo P_4O_4 adopta una conformación de silla. También están bien caracterizadas varias sales del ion $[P_6O_{18}]^{6-}$ (Figura 14.16d); la sal de Na^+ se prepara calentando NaH_2PO_4 a $\approx$1000 K.

La discusión anterior pone de manifiesto cómo el cambio en las condiciones de calentamiento de Na_2HPO_4 o NaH_2PO_4 causa la variación en el producto. Se necesitan condiciones cuidadosamente controladas para obtener polifosfatos de cadena larga. Según la orientación relativa de las unidades PO_4, pueden hacerse varias modificaciones. Los polifosfatos con entrecruzamiento (algunos de los cuales son vidrios) pueden prepararse calentando NaH_2PO_4 con P_4O_{10}.

14.12 Oxoácidos de arsénico, antimonio y bismuto

El «ácido arsenioso» ($As(OH)_3$ o H_3AsO_3) no ha sido aislado. Las disoluciones acuosas de As_2O_3 (*véase*) contienen probablemente H_3AsO_3; hay pocas evidencias de la existencia de un ácido de fórmula As(O)OH. Se han aislado varias sales de arsenito y metaarsenito que contienen $[AsO_3]^{3-}$ y $[AsO_2]^-$ respectivamente. El metaarsenito de sodio, $NaAsO_2$ (disponible comercialmente), contiene iones Na^+ y cadenas infinitas, **14.67**, con centros de As(III) de pirámide trigonal.

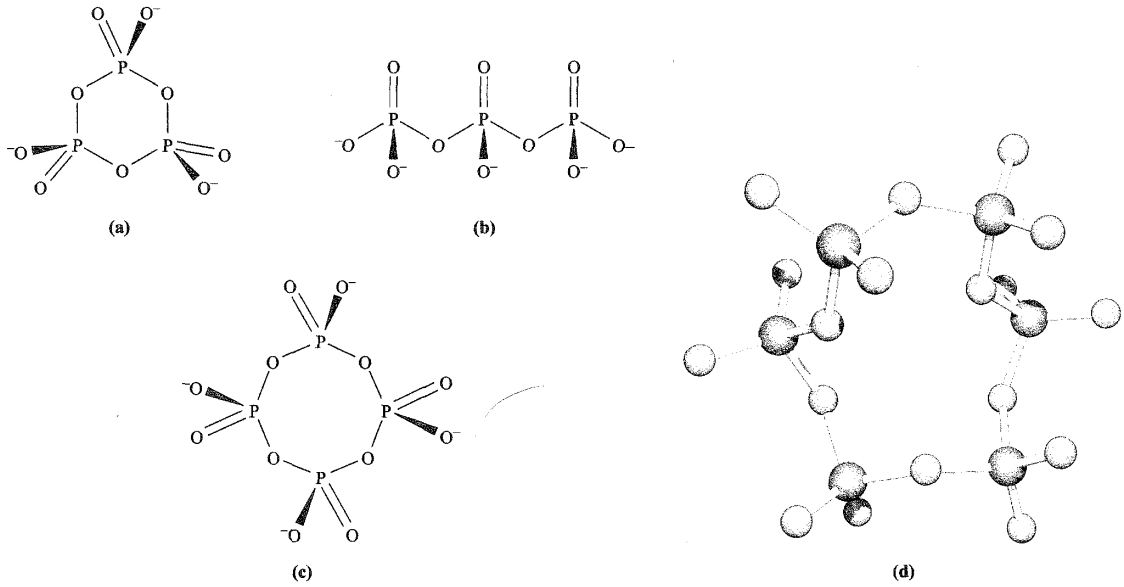


Fig. 14.16 Representación esquemática de la estructura de (a) $[P_3O_9]^{3-}$, (b) $[P_3O_{10}]^{5-}$ y (c) $[P_4O_{12}]^{4-}$. (d) Estructura de $[P_6O_{18}]^{6-}$ (difracción de rayos X) en el compuesto $[Et_4N]_6[P_6O_{18}] \cdot 4H_2O$ [M. T. Averbuch-Pouchot *et al.* (1991) *Acta Crystallogr., Sect. C*, vol. 47, p. 1579]. Compárense estas estructuras con las de los silicatos isoelectrónicos, *véase* y texto asociado. Código de colores: P, marrón; O, rojo.

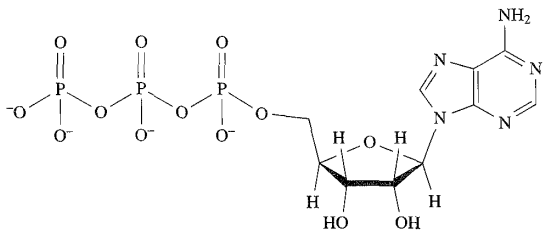
RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 14.12 Importancia biológica de los fosfatos

Los fosfatos desempeñan un papel extraordinariamente importante en los sistemas biológicos. Las sustancias genéticas ácido desoxirribonucleico (ADN) y ácido ribonucleico (ARN) son ésteres fosfato (*véase* **Figura 9.11**). Los huesos y dientes están formados por *colágeno* (proteína fibrosa) y monocristales de *hidroxiapatito*, $Ca_5(OH)(PO_4)_3$. El deterioro de los dientes supone el ataque de ácido al fosfato, pero la adición de ion fluoruro al suministro de agua facilita la formación de fluoroapatito, que es más resistente a la descomposición.

$$Ca_5(OH)(PO_4)_3 + F^- \rightarrow Ca_5F(PO_4)_3 + [OH]^-$$

Todas las células vivas contienen *trifosfato de adenosina*, ATP:



La hidrólisis tiene como resultado la pérdida de un grupo fosfato y convierte el ATP en ADP (difosfato de adenosina), liberando energía que se utiliza para funciones como el crecimiento de las células y el movimiento del músculo. La reacción puede escribirse de forma simplificada como:

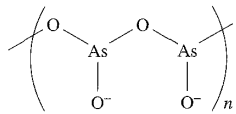
$$[ATP]^{4-} + 2H_2O \rightarrow [ADP]^{3-} + [HPO_4]^{2-} + [H_3O]^+$$

y, en el estado estándar empleado en el estudio de los procesos bioquímicos (pH 7.4 y $[CO_2] = 10^{-5}$ M), $\Delta G \approx -40$ kJ por mol de reacción. Al contrario, la energía liberada, por ejemplo en la oxidación de los carbohidratos, puede utilizarse para convertir ADP en ATP (*véase* **Sección 28.4**); de esta manera el ATP está formándose continuamente, asegurando un suministro continuo de energía almacenada en el organismo.

Bibliografía adicional

J. J. R. Fraústo da Silva and R. J. P. Williams (1991) *The Biological Chemistry of the Elements*, Clarendon Press, Oxford.

C. K, Mathews, K. E. van Holde and K. G. Ahern (2000) *Biochemistry*, 3rd edn, Benjamin/Cummings, New York.



(14.67)

El ácido arsénico, H_3AsO_4, se obtiene disolviendo As_2O_5 en agua o por oxidación de As_2O_3 con ácido nítrico (Reacción 14.120). Los valores de $pK_a(1) = 2.25$, $pK_a(2) = 6.77$ y $pK_a(3) = 11.60$ para H_3AsO_4 muestran que es de acidez similar al ácido fosfórico (Tabla 14.7). Las sales derivadas de H_3AsO_4 y que contienen los iones $[AsO_4]^{3-}$, $[HAsO_4]^{2-}$ y $[H_2AsO_4]^-$ pueden prepararse en condiciones adecuadas. En disolución ácida, H_3AsO_4 actúa como oxidante y la dependencia con el pH de la facilidad de oxidación o reducción se entiende en términos de la Semirreacción 14.134 y la discusión relevante en la Sección 7.2.

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$$

$$E^\circ = +0.56 \text{ V} \qquad (14.134)$$

Los iones poliarseniato condensados son cinéticamente mucho menos estables con respecto a la hidrólisis (es decir, ruptura de los puentes As–O–As) que los iones polifosfato condensados y solo $[AsO_4]^{3-}$ monomérico existe en disolución acuosa. Así, $Na_2H_2As_2O_7$ puede prepararse por deshidratación de NaH_2AsO_4 a 360 K. La deshidratación adicional (410 K) da $Na_3H_2As_3O_{10}$ y, a 500 K, se forma $(NaAsO_3)_n$ polimérico. En estado sólido, este último contiene cadenas infinitas de unidades AsO_4 tetraédricas conectadas por puentes As–O–As. Todos estos arseniatos condensados revierten a $[AsO_4]^{3-}$ al añadir agua.

Los oxoácidos de Sb(III) no son estables y pocas sales de antimonito están bien caracterizadas. Entre los metaantimonitos está el $NaSbO_2$ que puede prepararse como trihidrato a partir de Sb_2O_3 y NaOH acuoso; la sal anhidra tiene una estructura polimérica. No se conocen oxoácidos de Sb(V) y tampoco el anión tetraédrico «$[SbO_4]^{3-}$». Sin embargo, pueden obtenerse antimoniatos bien definidos, por ejemplo, disolviendo óxido de antimonio(V) en álcali acuoso y cristalizando el producto. Algunos antimoniatos contienen el ion octaédrico $[Sb(OH)_6]^-$, por ejemplo, $Na[Sb(OH)_6]$ (formulado originariamente como $Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 5H_2O$) y $[Mg(H_2O)_6][Sb(OH)_6]_2$ (con la antigua fórmula de $Mg(SbO_3)_2 \cdot 12H_2O$). Los antimoniatos restantes deben considerarse como óxidos metálicos mixtos. Su estructura en estado sólido consiste en redes en las cuales los centros de Sb(V) están coordinados octaédricamente por seis átomos de O y conectados por puentes Sb–O–Sb, por ejemplo $NaSbO_3$, $FeSbO_4$, $ZnSb_2O_6$ y $FeSb_2O_6$ (Figura 14.17).

No se conocen oxoácidos de Bi, aunque algunas sales de bismutato están bien caracterizadas. El bismutato de sodio es un sólido naranja, insoluble obtenido por fusión de Bi_2O_3 con NaOH en aire o con Na_2O_2. Es un oxidante muy fuerte, por ejemplo en presencia de ácido oxida Mn(II) a $[MnO_4]^-$, y libera Cl_2 de ácido clorhídrico. Como los antimoniatos, algunos bismutatos es mejor considerarlos como óxidos metálicos mixtos. Un ejemplo es el compuesto de Bi(III)-Bi(V) $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_{3-x}$ ($x \approx 0.02$)

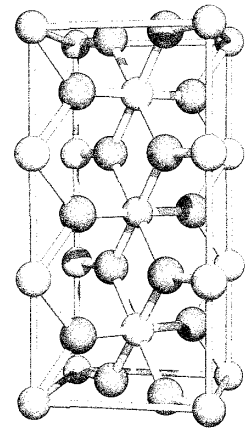


Fig. 14.17 La celda unidad de $FeSb_2O_6$ que tiene red de *trirrutilo*; compárese con la celda unidad del rutilo en la Figura 5.21. Código de colores: Sb, amarillo; Fe, verde; O, rojo; los extremos de la celda unidad se definen en amarillo.

que tiene una red de perovsquita (Figura 5.23) y tiene interés como superconductor libre de Cu a 30 K (*véase*).

14.13 Fosfacenos

Los fosfacenos son un grupo de compuestos de P(V)/N(III) que muestran estructuras en cadena o cíclicas y son oligómeros de un hipotético $N{\equiv}PR_2$. La reacción de PCl_5 con NH_4Cl en un disolvente clorado (por ejemplo, C_6H_5Cl) da una mezcla de sólidos incoloros de fórmula $(NPCl_2)_n$ en la cual la especie predominante tiene $n = 3$ o 4. Los compuestos $(NPCl_2)_3$ y $(NPCl_2)_4$ se separan fácilmente por destilación a presión reducida. Aunque la Ecuación 14.135 resume la reacción global, el mecanismo es complicado; hay algunas pruebas que apoyan el esquema de la Figura 14.18 que ilustra la formación del trímero.

$$n PCl_5 + n NH_4Cl \rightarrow (NPCl_2)_n + 4n HCl \qquad (14.135)$$

La Reacción 14.135 es el método tradicional de preparación de $(NPCl_2)_3$, pero los rendimientos son normalmente $\approx 50\%$. Se pueden mejorar los rendimientos utilizando la Reacción 14.136. De nuevo, aunque parece sencillo, el camino de reacción es complicado y la formación de $(NPCl_2)_3$ compite con la de $Cl_3P{=}NSiMe_3$ (Ecuación 14.137). Los rendimientos de $(NPCl_2)_3$ pueden optimizarse asegurando una adición lenta de PCl_5 a $N(SiMe_3)_3$ en CH_2Cl_2. Los rendimientos de $Cl_3P = NSiMe_3$ (precursor de los polímeros de fosfaceno, *véase* a continuación) están optimizados si se añade rápidamente $N(SiMe_3)_3$ a PCl_5 en CH_2Cl_2, seguido de la adición de hexano.

$$3N(SiMe_3)_3 + 3PCl_5 \rightarrow (NPCl_2)_3 + 9Me_3SiCl \qquad (14.136)$$

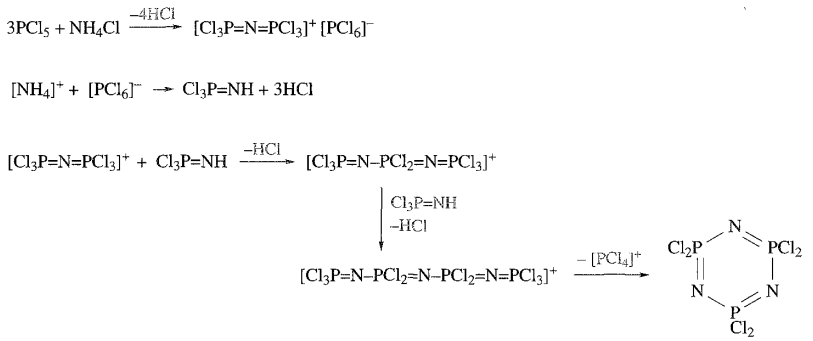
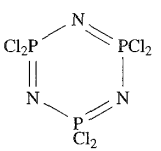


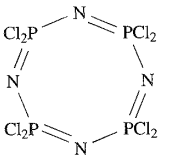
Fig. 14.18 Esquema de reacción propuesto para la formación del fosfaceno cíclico $(NPCl_2)_3$.

$$N(SiMe_3)_3 + PCl_5 \rightarrow Cl_3P = NSiMe_3 + 2Me_3SiCl \quad (14.137)$$

La Reacción 14.135 puede adaptarse para producir $(NPBr_2)_n$ o $(NPMe_2)_n$ utilizando PBr_5 o Me_2PCl_3 (en lugar de PCl_5), respectivamente. Los fluoroderivados $(NPF_2)_n$ (n = 3 o 4) no se obtienen directamente sino que se preparan tratando $(NPCl_2)_n$ con NaF suspendido en MeCN o $C_6H_5NO_2$.



(14.68)

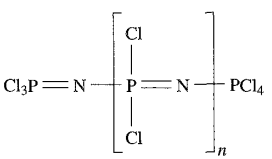


(14.69)

Los átomos de Cl en $(NPCl_2)_3$, **14.68** y $(NPCl_2)_4$, **14.69**, experimentan fácilmente sustituciones nucleófilas, por ejemplo pueden introducirse los siguientes grupos:

- F utilizando NaF (*véase* más arriba);
- NH_2 utilizando NH_3 líquido;
- NMe_2 utilizando Me_2NH;
- N_3 utilizando LiN_3;
- OH utilizando H_2O;
- Ph utilizando LiPh.

Se observan dos caminos de sustitución. Si el grupo que se introduce primero *disminuye* la densidad electrónica en el centro de P (por ejemplo, F sustituye al Cl), la segunda sustitución tiene lugar en el *mismo* átomo de P. Si la densidad electrónica *aumenta* (por ejemplo, NMe_2 sustituye al Cl), entonces la posición de la segunda sustitución está en un centro de P diferente.



(14.70)

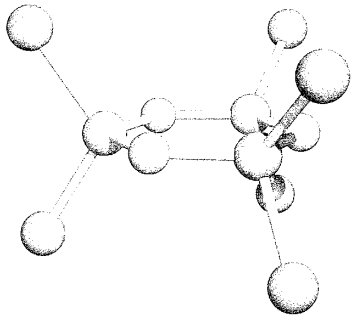
También se producen en la Reacción 14.136 pequeñas cantidades de polímeros lineales, **14.70** y su rendimiento puede aumentarse utilizando un exceso de PCl_5. Al calentar $(NPCl_2)_3$ fundido a 480-520 K se producen polímeros de $(NPCl_2)_3$ con masas moleculares del orden de 10^6, pero con una amplia distribución de masa. La polimerización catiónica a temperatura ambiente puede lograrse utilizando $Cl_3P = NSiMe_3$ como precursor (Ecuación 14.138); esto conduce a polímeros con masas moleculares de alrededor de 10^5 y con una distribución de masa relativamente pequeña.

$$Cl_3P = NSiMe_3 \xrightarrow[\text{(por ejemplo } PCl_5\text{) 297 K}]{\text{iniciador catiónico}} [ClP_3 = N(PCl_2 = N)_nPCl_3]^+[PCl_6]^- \quad (14.138)$$

Los átomos de Cl de los polímeros se sustituyen con facilidad y esto supone una ruta para algunos materiales comercialmente importantes. El tratamiento con alcóxidos de sodio, NaOR, da polímeros lineales $[NP(OR)_2]_n$ que tienen propiedades impermeables y cuando R = CH_2CF_3, los polímeros son lo suficientemente inertes para su uso en la construcción de vasos sanguíneos y órganos artificiales. Numerosos polímeros de fosfaceno se utilizan en materiales ignífugos (*véase*).

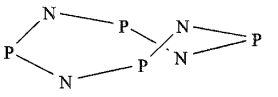
La estructura de $(NPCl_2)_3$, $(NPCl_2)_4$, $(NPF_2)_3$ y $(NPF_2)_4$ se muestra en la Figura 14.19. Cada uno de los anillos de 6 miembros es plano, mientras que los anillos de 8 miembros están arrugados. En $(NPF_2)_4$, el anillo adopta una conformación de silla de montar (Figura 14.19b),† pero existen dos conformaciones para el anillo en $(NPCl_2)_4$. La forma metaestable tiene una conformación de silla de montar, mientras que la forma estable de $(NPCl_2)_4$ adopta una conformación de silla (Figura 14.19b). Aunque las estructuras **14.68** y **14.69** indican enlaces dobles y sencillos en los anillos, los datos cristalográficos muestran que las longitudes de enlace P–N en un anillo determinado son iguales. Los datos para $(NPCl_2)_3$ y $(NPF_2)_3$ se dan en la Figura 14.19a; en $(NPF_2)_4$, d(P–N) = 154 pm y en los confórmeros silla de montar y silla de $(NPCl_2)_4$, d(P–N) = 157 y 156 pm, respectivamente. Las distancias de enlace P–N son apreciablemente más cortas a las esperadas para un enlace sencillo P–N (por ejemplo, 177 pm en el anión de $Na[H_3NPO_3]$), lo que indica cierto carácter de enlace múltiple. Las Estructuras de resonancia

† Antes de 2001, se pensaba que el anillo era plano; la conformación correcta estaba enmascarada previamente por un desorden cristalográfico (*véase*). *Véase*: A. J. Elias *et al.* (2001) *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, p. 10299.

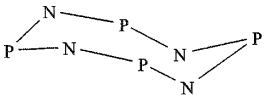


(a)

	X = Cl	X = F
P—N / pm	158	156
P—X / pm	199	152
∠ P–N–P / grados	121	120
∠ N–P–N / grados	118	121
∠ X–P–X / grados	102	99



Silla de montar

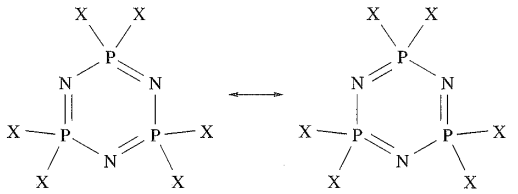


Silla

(b)

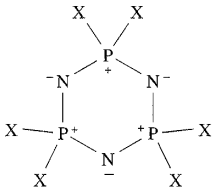
Fig. 14.19 (a) Parámetros estructurales de los fosfacenos $(NPX_2)_3$ (X = Cl o F); código de colores: P, naranja; N, azul; X, verde. (b) Representación esquemática de las conformaciones del anillo P_4N_4 en $(NPF_2)_4$ (solo la conformación silla de montar) y $(NPCl_2)_4$ (conformaciones silla de montar y silla).

14.71 podrían utilizarse para describir el enlace en los anillos planos de 6 miembros.



(14.71)

Las descripciones tradicionales del enlace para anillos de 6 miembros han supuesto solapamiento N(2*p*) − P(3*d*), en el plano y perpendicular al plano del anillo P_3N_3. Sin embargo, este modelo no está de acuerdo con la opinión actual de que el fósforo usa poco, o no lo hace, sus orbitales 3*d*. La Estructura **14.72** proporciona otra forma de resonancia para un ciclofosfaceno de 6 miembros y es consistente con la observada equivalencia de los enlaces P–N, así como con la observación de que los átomos de N y P están sujetos al ataque de electrófilos y nucleófilos, respectivamente. Los resultados teóricos apoyan los enlaces $P^{\delta+}$–$N^{\delta-}$ altamente polarizados y la ausencia de carácter aromático en el anillo P_3N_3.[†]



(14.72)

[†] Para un análisis reciente del enlace en fosfacenos, *véase*: V. Luaña, A. M. Pendás, A. Costales, G. A. Carriedo and F. J. García-Alonso (2001) *Inorganic Chemistry*, vol. 105, p. 5280.

14.14 Sulfuros y seleniuros

Sulfuros y seleniuros de fósforo

Los compuestos de azufre-nitrógeno se describen en la Sección 15.10 y en esta sección nos fijaremos en los sulfuros y seleniuros moleculares formados por el fósforo. Aunque la estructura de los sulfuros (Figura 14.20) parece estar estrechamente relacionada con la de los óxidos (Sección 14.10), hay algunas diferencias notables, por ejemplo P_4O_6 y P_4S_6 no son isoestructurales. Las distancias de enlace *dentro* de las jaulas de todos los sulfuros indican enlaces senillos P–P y P–S; los datos para P_4S_3 mostrados en la Figura 14.20 son típicos. Los enlaces P–S terminales son más cortos que los de la jaula (por ejemplo, 191 frente a 208 pm en P_4S_{10}). Solo algunos de los sulfuros se preparan por combinación directa de los elementos. Por encima de 570 K, el fósforo blanco se combina con azufre para dar P_4S_{10} que es el más útil de los sulfuros de fósforo. Se utiliza para obtener tiocompuestos (es decir, introduce azufre en un sistema) en reacciones orgánicas y es un precursor de compuestos organotiofosforados. La reacción del fósforo rojo con azufre por encima de 450 K da P_4S_3, y P_4S_7 puede prepararse también por combinación directa en condiciones adecuadas. Los demás sulfuros de la Figura 14.20 se preparan por una de las siguientes rutas:

- abstracción de azufre utilizando PPh_3 (por ejemplo, Reacción 14.139);
- tratamiento de un sulfuro de fósforo con azufre (por ejemplo, Reacción 14.140);
- tratamiento de un sulfuro de fósforo con fósforo (por ejemplo, Reacción 14.141);
- reacción de α-(**14.73**) o β-$P_4S_3I_2$ (**14.74**) con $(Me_3Sn)_2S$ (Reacción 14.142).

Hay pruebas por espectroscopía ^{31}P-RMN de que P_4S_8 ha sido preparado por tratamiento de P_4S_9 con PPh_3.

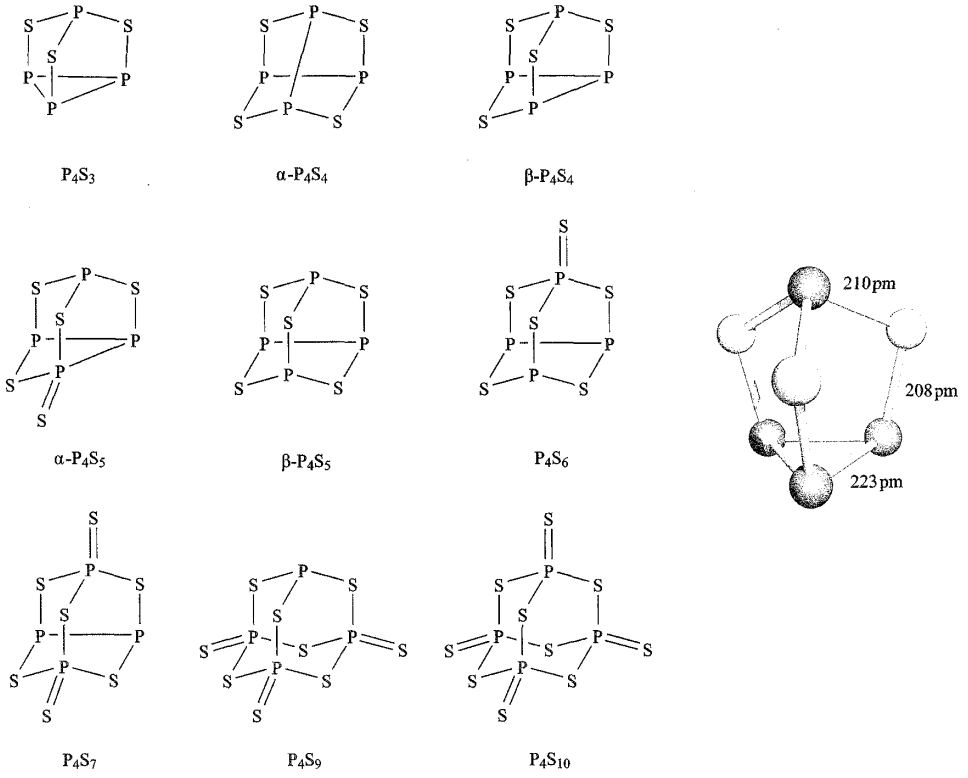
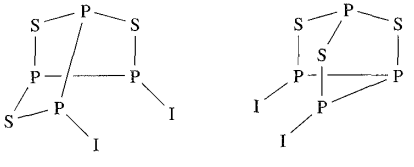


Fig. 14.20 Representación esquemática de la estructura molecular de los sulfuros de fósforo y estructura (difracción de rayos X) de P_4S_3 [L. Y. Goh *et al.* (1995) *Organometallics*, vol. 14, p. 3886]. Código de colores: S, amarillo; P, marrón.



(14.73) (14.73)

$$P_4S_7 + Ph_3P \rightarrow P_4S_6 + Ph_3P{=}S \qquad (14.139)$$

$$P_4S_3 \xrightarrow{\text{exceso de azufre}} P_4S_9 \qquad (14.140)$$

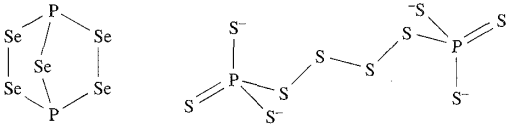
$$P_4S_{10} \xrightarrow{\text{fósforo rojo}} \alpha\text{-}P_4S_5 \qquad (14.141)$$

$$\beta\text{-}P_4S_3I_2 + (Me_3Sn)_2S \rightarrow \beta\text{-}P_4S_4 + 2Me_3SnI \qquad (14.142)$$

Los sulfuros de fósforo arden con facilidad y P_4S_3 se utiliza en cerillas que «se encienden en cualquier parte»; se combina con $KClO_3$ y los compuestos se inflaman al someterlos a fricción. Mientras que P_4S_3 es estable en agua, otros sulfuros de fósforo se hidrolizan lentamente (por ejemplo, Reacción 14.143).

$$P_4S_{10} + 16H_2O \rightarrow 4H_3PO_4 + 10H_2S \qquad (14.143)$$

Ya hemos señalado (Sección 14.10) que, aunque a veces se le llame «pentóxido de fósforo», el óxido de fósforo(V) no existe como moléculas P_2O_5. Por el contrario, el vapor de sulfuro de fósforo(V) contiene algunas moléculas P_2S_5 (aunque la descomposición del vapor a S, P_4S_7 y P_4S_3 también ocurre). Los seleniuros de fósforo P_2Se_5 y P_4Se_{10} son especies diferentes. Ambas pueden prepararse por combinación directa de P y Se en condiciones adecuadas; P_2Se_5 también se forma por descomposición de P_3Se_4I, y P_4Se_{10} por reacción de P_4Se_3 y selenio a 620 K. La estructura **14.75** ha sido confirmada por difracción de rayos X para P_2Se_5; P_4Se_{10} es isoestructural de P_4S_{10} y P_4O_{10}.



(14.75) (14.76)

Cuando se calienta P_2S_5 a vacío con Cs_2S y azufre en relación molar 1 : 2 : 7, se forma $Cs_4P_2S_{10}$. Éste contiene iones discretos $[P_2S_{10}]^{4-}$ (**14.76**), cuyos enlaces P–S terminales son más cortos (201 pm) que los dos de la cadena central (219 pm).

Sulfuros de arsénico, antimonio y bismuto

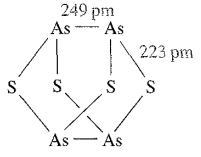
Las menas de sulfuro de arsénico y antimonio son las principales fuentes de los elementos del grupo 15 (*véase*). En el laboratorio, As_2S_3 y As_2S_5 normalmente precipitan de disoluciones acuosas de arsenito o arseniato. La Reacción 14.144 se da cuando se hace pasar H_2S lentamente a través de la disolución a 298 K. Si se baja la temperatura a 273 K y se aumenta la velocidad del flujo de H_2S, el producto es As_2S_5.

$$2[AsO_4]^{3-} + 6H^+ + 5H_2S \rightarrow As_2S_3 + 2S + 8H_2O \quad (14.144)$$

El As_2S_3 sólido tiene la misma estructura en capas que el polimorfo de baja temperatura de As_2O_3, pero se evapora para dar moléculas As_4S_6 (*véase* a continuación). El As_2S_5 existe en forma cristalina y vítrea, pero los detalles estructurales no se conocen. Tanto As_2S_3 como As_2S_5 se disuelven fácilmente en disoluciones de sulfuros de metales alcalinos con la formación de tioarsenitos y tioarseniatos (por ejemplo, Ecuación 14.145); los ácidos descomponen estas sales, volviendo a precipitar los sulfuros.

$$As_2S_3 + 3S^2 \rightarrow 2[AsS_3]^{3-} \quad (14.145)$$

Los sulfuros As_4S_3 (*dimorfita*), As_4S_4 (*realgar*) y As_2S_3 (*oropimente*) se encuentran en la naturaleza; los dos últimos son rojo y amarillo dorado, respectivamente y se utilizaban antiguamente como pigmentos.[†] Los sulfuros de arsénico As_4S_3, α-As_4S_4, β-As_4S_4 y β-As_4S_5 son análogos estructurales de los sulfuros de fósforo de la Figura 14.20, pero As_4S_6 está estructuralmente relacionado con P_4O_6 y As_4O_6 más que con P_4S_6. Las distancias de enlace en α-As_4S_4 (**14.77**) son consistentes con enlaces sencillos As–As y As–S y esta vista de la jaula permite la comparación con S_4N_4 (*véase*).



(14.77)

El único sulfuro binario de Sb bien caracterizado es el Sb_2S_3 natural (*estibinita*), que tiene una estructura de doble cadena en la cual cada Sb(III) está en posición piramidal con respecto a tres átomos de S. El sulfuro puede prepararse por combinación directa de los elementos. Puede precipitar una forma roja metaestable de disolución acuosa, pero revierte a la forma negra estable al calentar. Como As_2S_3, el Sb_2S_3 se disuelve en disoluciones de sulfuros de metales alcalinos (*véase* Ecuación 14.145). El sulfuro de bismuto(III), Bi_2S_3, es isoestructural de Sb_2S_3, pero a diferencia de sus análogos de As y Sb, el Bi_2S_3 no se disuelve en disoluciones de sulfuros de metales alcalinos.

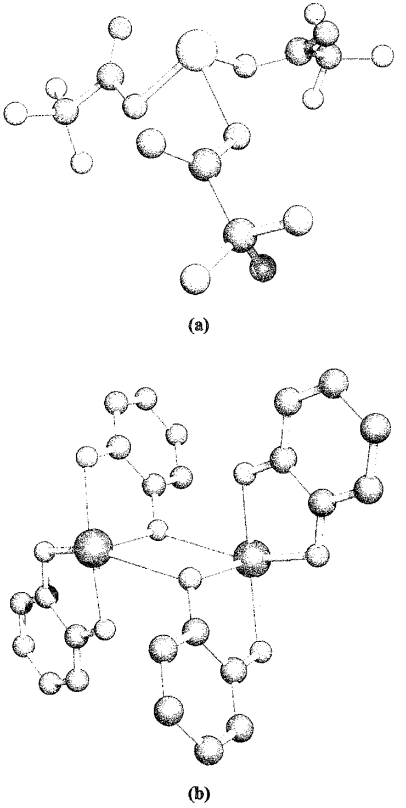
[†] Para una discusión más amplia sobre pigmentos inorgánicos, *véase*: R. J. H. Clark (1995) *Chemical Society Reviews*, vol. 24, p. 187–«Microscopia Raman: aplicación a la identificación de pigmentos en manuscritos medievales»; R. J. H. Clark and P. J. Gibbs (1997) *Chemical Communications*, p. 1003–«Identificación de sulfuro de plomo(II) y pararealgar en un manuscrito del siglo XIII por microscopia Raman».

14.15 Química en disolución acuosa

Muchos aspectos de la química en disolución acuosa de los elementos del grupo 15 ya se han tratado:

- propiedades ácido-base de NH_3, PH_3, N_2H_4, HN_3 (Sección 14.5);
- comportamiento redox de los compuestos de nitrógeno (Sección 14.5 y Figura 14.5);
- el *ensayo del anillo marrón* para el ion nitrato (Sección 14.8);
- oxoácidos (Secciones 14.9, 14.11 y 14.12);
- fosfatos condensados (Sección 14.11);
- labilidad de los arseniatos condensados (Sección 14.12);
- propiedades secuestrantes de los polifosfatos (Sección 14.11).

En esta sección nos centraremos en la formación de especies en disolución acuosa de Sb(III) y Bi(III). Las disoluciones de Sb(III) contienen productos de hidrólisis o bien iones complejos. Los primeros se escriben normalmente como $[SbO]^+$, pero por



(a)

(b)

Fig. 14.21 Estructura (difracción de rayos X) de (a) (*R*)-$[Sb(O_2CCF_3)_3]$ [D. P. Bullivant *et al.* (1980) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 105] y (b) $[Bi_2(C_6H_4O_2)_4]^{2-}$, cristalizado como una sal de amonio hidratada [G. Smith *et al.* (1994) *Aust. J. Chem.*, vol. 47, p. 1413]. Código de colores: Sb, amarillo; Bi, azul; O, rojo; F, verde; C, gris.

analogía con el Bi(III) (*véase* a continuación), esto sin duda está muy simplificado. Se forman complejos con ligandos como iones oxalato, tartrato o trifluoroacetato y es normal observar una disposición de átomos dadores alrededor del átomo de Sb que refleja la presencia de un par de electrones solitario estereoquímicamente activo; por ejemplo en $[Sb(O_2CCF_3)_3$, el centro de Sb(III) está en un ambiente de pirámide trigonal (Figura 14.21a).

El catión $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$ es la especie dominante en medio acuoso muy ácido. Los seis centros de Bi(III) están en disposición octaédrica, pero con una separación no de enlace (Bi···Bi = 370 pm) y cada uno de los doce extremos Bi–Bi está apoyado en un ligando hidroxo puente. En disoluciones más alcalinas, se forma $[Bi_6O_6(OH)_3]^{3+}$ y, en última instancia, precipita $Bi(OH)_3$. La geometría de coordinación de Bi(III) está a menudo influida por la presencia de un par solitario estereoquímicamente activo; por ejemplo, en el complejo catecolato $[Bi_2(C_6H_4O_2)_4)^{2-}$ (Figura 14.21b), cada átomo de Bi está en un ambiente piramidal de base cuadrada. La Figura 14.13 mostraba la estructura de dos complejos de $BiCl_3$ con ligandos macrocíclicos.

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ❑ reacción *quimioluminiscente*
- ❑ anhidrido de ácido
- ❑ azeótropo

Bibliografía adicional

D. E. C. Corbridge (1995) *Phosphorus*, 5th edn, Elsevier, Amsterdam – Revisión de todos los aspectos de la química del fósforo.

J. Emsley (2000) *The Shocking Story of Phosphorus*, Macmillan, London – Un libro ameno descrito como «una biografía del elemento del diablo».

N. N. Greenwood and A. Earnshaw (1997) *Chemistry of the Elements*, 2nd, edn, Butterworth-Heinemann, Oxford – Los Capítulos 11-13 dan una detallada explicación de la química de los elementos del grupo 15.

N. C. Norman, ed. (1998) *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*, Blackie, London – Serie de artículos que cubre los aspectos inorgánicos y organometálicos de los últimos elementos del grupo 15.

J. Novosad (1994) «Fósforo: química inorgánica» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 6, p. 3144 – Una perspectiva que incluye información sobre espectroscopía ^{31}P-RMN.

H. H. Sisler (1994) «Nitrógeno: química inorgánica» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 5, p. 2516 – Una descripción bien documentada.

A. F. Wells (1984) *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn, Clarendon Press, Oxford – Los Capítulos 18-20 dan una descripción detallada de la estructura de compuestos de los elementos del grupo 15.

Temas especiales

J. C. Bottaro (1996) *Chesmitry & Industry*, p. 249 – «Avances recientes en explosivos y propelentes sólidos».

K. Dehnicke and J. Strähle (1992) *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 31, p. 955 – «Complejos nitruro de los metales de transición».

P. Ettmayer and W. Lengauer (1994) «Nitruros: química en estado sólido de los metales de transición» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 5, p. 2498.

D. P. Gates and I. Manners (1997) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 2525 – «Ciclos y polímeros basados en los grupos principales».

A. C. Jones (1997) *Chemical Society Reviews*, vol. 26, p. 101 – «Avances en precursores organometálicos para la formación de semiconductores en fase vapor».

S. T. Oyama (1996) *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Kluwer, Dordrecht.

G. B. Richter-Addo, P. Legzdins and J. Burstyn, eds (2002) *Chemical Reviews*, vol. 102, número 4 – Número de la revista dedicado a la química del NO y una fuente de referencias clave en el área.

H. G. von Schnering and W. Hönle (1994) «Fosfuros: química en estado sólido» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 6, p. 3106.

W. Schnick (1999) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 38, p. 3309 – «Primeras espinelas nitruro – Nuevos enfoques sintéticos a los nitruros binarios del grupo 14».

Problemas

14.1 ¿Cuáles son los estados de oxidación formales del N o el P en las especies siguientes? (a) N_2; (b) $[NO_3]^-$; (c) $[NO_2]^-$; (d) NO_2; (e) NO; (f) NH_3; (g) NH_2OH; (h) P_4; (i) $[PO_4]^{3-}$; (j) P_4O_6; (k) P_4O_{10}.

14.2 Utilizando los términos de entalpía de enlace de las Tablas 13.2 y 14.3, estimar los valores de ΔH_r° para las siguientes reacciones:
(a) $2\ N_2 \rightarrow N_4$ (estructura tetraédrica);
(b) $2\ P_2 \rightarrow P_4$ (estructura tetraédrica);
(c) $2\ C_2H_2 \rightarrow C_4H_4$ (tetraedrano, con un núcleo C_4 tetraédrico).

14.3 Dar una breve descripción de la alotropía en los elementos del grupo 15.

14.4 Escribir ecuaciones para las reacciones de (a) agua con Ca_3P_2; (b) NaOH acuoso con NH_4Cl; (c) NH_3 acuoso con $Mg(NO_3)_2$; (d) AsH_3 con un exceso de I_2 en disolución acuosa neutra; (e) PH_3 con KNH_2 en NH_3 líquido.

14.5 Explicar por qué (a) una disolución acuosa diluida de NH_3 huele al gas mientras que el HCl diluido no retiene el olor acre del HCl gas y (b) el carbamato de amonio se utiliza en sales aromáticas.

14.6 Si (a 298 K) pK_b para NH_3 es 4.75, demostrar que pK_a para $[NH_4]^+$ es 9.25.

14.7 Dar las semiecuaciones relevantes para la oxidación de NH_2OH a HNO_3 con $[BrO_3]^-$ y escribir una ecuación ajustada para el proceso global.

14.8 (a) Escribir una ecuación ajustada para la preparación de NaN_3 a partir de $NaNH_2$ con $NaNO_3$. (b) Sugerir una ruta para preparar el precursor $NaNH_2$. (c) ¿Cómo podría reaccionar NaN_3 con $Pb(NO_3)_2$ en disolución acuosa?

14.9 (a) Ya señalamos que $[N_3]^-$ es isoelectrónico de CO_2. Dar otras tres especies que también sean isoelectrónicas de $[N_3]^-$. (b) Describir el enlace en $[N_3]^-$ en términos de una representación OM.

14.10 Consultar la Figura 14.10. (a) Considerando varias celdas unidad de NiAs conectadas entre sí, confirmar que el número de coordinación de cada átomo de Ni es 6. (b) ¿De qué manera confirma la información de la celda unidad de NiAs la estequiometría del compuesto?

14.11 Sugerir cómo podría confirmarse la conformación de N_2H_4 en (a) fase gas y (b) fase líquida.

14.12 (a) Discutir la variación estructural entre los haluros de fósforo(III) y fósforo(V), indicando dónde es posible una falta de rigidez estereoquímica. (b) ¿En qué hay que basarse para comparar adecuadamente la red de $[PCl_4][PCl_6]$ con la del CsCl?

14.13 Decir qué se podría observar (a 298 K) en los espectros ^{19}F-RMN de disoluciones que contienen (a) $[PF_6]^-$ y (b) $[SbF_6]^-$. Los datos necesarios están en la Tabla 14.2.

14.14 Sugerir productos para las reacciones entre (a) $SbCl_5$ y PCl_5; (b) KF y AsF_5; (c) NOF y SbF_5; (d) HF y SbF_5.

14.15 (a) Dibujar la estructura de $[Sb_2F_{11}]^-$ y $[Sb_2F_7]^-$ y razonarlas en términos de la teoría RPECV. (b) Sugerir estructuras probables para los oligómeros $[\{BiX_4\}_n]^{n-}$ y $[\{BiX_5\}_n]^{2n-}$ mencionados en la Sección 14.7.

14.16 Utilizando un enfoque OM, razonar por qué al pasar de NO a $[NO]^+$ el orden de enlace aumenta, la distancia de enlace disminuye y el número de onda vibracional de NO aumenta.

14.17 25.0 cm^3 de una disolución 0.0500 M de oxalato de sodio ($Na_2C_2O_4$) reaccionan con 24.8 cm^3 de una disolución de $KMnO_4$, **A**, en presencia de un exceso de H_2SO_4. 25.0 cm^3 de una disolución 0.0494 M de NH_2OH en H_2SO_4 se hierven con un exceso de disolución de sulfato de hierro(III) y, cuando se completa la reacción, se encuentra que el hierro(II) producido es equivalente a 24.65 cm^3 de la disolución **A**. El producto **B** formado a partir de NH_2OH en esta reacción se supone que no interfiere con la determinación del hierro(II). ¿Qué puede deducirse sobre la identidad de **B**?

14.18 Escribir una breve explicación que apoye la afirmación de que «toda la química del oxígeno del fósforo(V) está basada en la unidad tetraédrica PO_4».

14.19 La Figura 14.17 muestra una celda unidad de $FeSb_2O_6$. (a) ¿Cómo se relaciona esta celda unidad con la red tipo rutilo? (b) ¿Por qué no puede describirse la estructura en estado sólido de $FeSb_2O_6$ en términos de una única celda unidad de la red del rutilo? (c) ¿Cuál es el ambiente de coordinación de cada tipo de átomo? (d) Confirmar la estequiometría de este compuesto utilizando solo la información proporcionada en el diagrama de la celda unidad.

14.20 Decir cómo puede utilizarse la espectroscopía RMN para:
(a) distinguir entre disoluciones de $Na_5P_3O_{10}$ y $Na_6P_4O_{13}$;
(b) determinar si los átomos de F se intercambian rápidamente con posiciones no equivalentes en AsF_5;
(c) determinar la posición de los grupos NMe_2 en $P_3N_3Cl_3(NMe_2)_3$.

14.21 Deducir lo que se pueda sobre la naturaleza de las siguientes reacciones:
(a) Un mol de NH_2OH reacciona con dos moles de Ti(III) en presencia de un exceso de álcali y el Ti(III) se convierte en Ti(IV).
(b) Cuando Ag_2HPO_3 se calienta en agua, toda la plata precipita como metal.
(c) Cuando se trata un mol de H_3PO_2 con exceso de I_2 en disolución ácida, se reduce un mol de I_2; al hacer la disolución alcalina, se consume un segundo mol de I_2.

14.22 Predecir la estructura de (a) $[NF_4]^+$; (b) $[N_2F_3]^+$; (c) NH_2OH; (d) $SPCl_3$; (e) PCl_3F_2.

14.23 Sugerir síntesis para cada una de las siguientes especies a partir de $K^{15}NO_3$: (a) $Na^{15}NH_2$, (b) $^{15}N_2$ y (c) $[^{15}NO][AlCl_4]$.

14.24 Sugerir síntesis para cada una de las siguientes especies a partir de $Ca_3(^{32}PO_4)_2$: (a) $^{32}PH_3$, (b) $H_3{}^{32}PO_3$ y (c) $Na_3{}^{32}PS_4$.

14.25 25.0 cm^3 de una disolución 0.0500 M de oxalato de sodio reaccionan con 24.7 cm^3 de una disolución de $KMnO_4$, **C**, en presencia de un exceso de H_2SO_4. Al tratar 25.0 cm^3 de una disolución 0.0250 M de N_2H_4 con un exceso de disolución alcalina de $[Fe(CN_6)]^{3-}$ se obtiene $[Fe(CN)_6]^{4-}$ y un producto **D**. El $[Fe(CN_6]^{4-}$ formado se oxida de nuevo a $[Fe(CN_6]^{3-}$ con 24.80 cm^3 de la disolución **C** y la presencia de **D** no influye en esta determinación. ¿Qué puede deducirse sobre la identidad de **D**?

14.26 Comentar el hecho de que $AlPO_4$ existe en varias formas, cada una de las cuales tiene una estructura que también es la de una forma de sílice.

Problemas generales

14.27 (a) Los espectros ^{31}P y ^{11}B-RMN de $Pr_3P \cdot BBr_3$ (Pr = *n*-propilo) exhiben un cuadruplete 1 : 1 : 1 : 1 (J = 150 Hz) y un doblete (J = 150 Hz), respectivamente. Explicar el origen de estas señales.

(b) Discutir los factores que contribuyen a que $[NH_4][PF_6]$ sea soluble en agua.

(c) El compuesto iónico $[AsBr_4][AsF_6]$ se descompone en Br_2, AsF_3 y $AsBr_3$. El camino propuesto es el siguiente:

$$[AsBr_4][AsF_6] \rightarrow [AsBr_4]F + AsF_5$$
$$[AsBr_4]F \rightarrow AsBr_2F + Br_2$$
$$AsBr_2F + AsF_5 \rightarrow 2AsF_3 + Br_2$$
$$3AsBr_2F \rightarrow 2AsBr_3 + AsF_3$$

Discutir estas reacciones en términos de procesos redox y redistribuciones de haluro.

14.28 Sugerir productos para las siguientes reacciones; las ecuaciones no están necesariamente ajustadas en el lado izquierdo.

(a) $PI_3 + IBr + GaBr_3 \rightarrow$

(b) $POBr_3 + HF + AsF_5 \rightarrow$

(c) $Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{\Delta}$

(d) $PH_3 + K \xrightarrow{NH_3\ \text{líquido}}$

(e) $Li_3N + H_2O \rightarrow$

(f) $H_3AsO_4 + SO_2 + H_2O \rightarrow$

(g) $BiCl_3 + H_2O \rightarrow$

(h) $PCl_3 + H_2O \rightarrow$

14.29 (a) Dibujar la estructura de P_4S_3 y describir un esquema de enlace adecuado para esta molécula. Comparar la estructura de P_4S_{10}, P_4S_3 y P_4 y comentar los estados de oxidación formales de los átomos de P en estas especies.

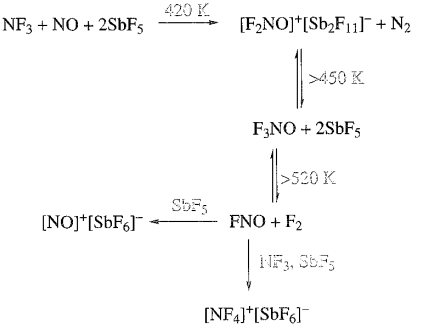
(b) La resistividad eléctrica del Bi a 273 K es $1.07 \times 10^{-6}\ \Omega$ m. ¿Cómo es de esperar que cambie esta propiedad al aumentar la temperatura? ¿En qué se basa dicha conclusión?

(c) El nitrato de hierro(III) hidratado se disuelve en HNO_3 caliente (100%) y la disolución se coloca en un desecador con P_2O_5 hasta que la muestra se vuelva un residuo sólido. El producto de Fe(III) puro (una sal iónica $[NO_2][X]$) se recoge por sublimación; los cristales son muy delicuescentes. Sugerir la identidad del producto, estableciendo claramente las cargas de los iones. El centro de Fe(III) tiene un número de coordinación de 8. Sugerir cómo se logra esto.

14.30 (a) Predecir el espectro ^{31}P-RMN de $[HPF_5]$ (suponiendo una estructura estática) dado que J_{PH} = 939 Hz, $J_{PF(axial)}$ = 731 Hz y $J_{PF(ecuatorial)}$ = 817 Hz.

(b) Los iones $[BiF_7]^{2-}$ y $[SbF_6]^{3-}$ tienen una estructura de bipirámide pentagonal y octaédrica, respectivamente. ¿Están de acuerdo estas observaciones con la teoría RPECV?

(c) Considerar el siguiente esquema de reacción (K. O. Christe (1995) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, p. 6136):



Discutir el esquema de reacción en términos de química redox y ácido-base de Lewis. Comentar la estructura y el enlace de las especies con nitrógeno del esquema.

14.31 (a) Sn_3N_4, γ-Si_3N_4 y γ-Ge_3N_4 son los primeros ejemplos de *espinelas nitruro*. ¿Qué es una espinela y cómo se relaciona la estructura de estos nitruros con la del óxido Fe_3O_4? Comentar las características que diferencian las espinelas nitruro de los análogos de óxido típicos.

(b) La reacción entre O_3 y $AsCl_3$ a 195 K conduce a un compuesto de As(V) **A**. Los espectros Raman de **A** en disolución de CH_2Cl_2 son consistentes con una estructura molecular de simetría C_{3v}. Sin embargo, un estudio de difracción de rayos X de un monocristal de **A** a 153 K pone de manifiesto una estructura molecular de simetría C_{2h}. Sugerir la identidad de **A** y razonar los datos experimentales.

Capítulo 15

Los elementos del grupo 16

TEMAS

- Abundancia, extracción y usos
- Propiedades físicas y consideraciones de enlace
- Los elementos
- Hidruros
- Sulfuros, polisulfuros, poliseleniuros y politelururos metálicos
- Haluros, oxohaluros y haluros complejos
- Óxidos
- Oxoácidos y sus sales
- Compuestos de azufre y selenio con nitrógeno
- Química en disolución acuosa de azufre, selenio y teluro

1	2		13	14	15	**16**	17	18
H								He
Li	Be		B	C	N	**O**	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	**S**	Cl	Ar
K	Ca		Ga	Ge	As	**Se**	Br	Kr
Rb	Sr	bloque *d*	In	Sn	Sb	**Te**	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	**Po**	At	Rn
Fr	Ra							

15.1 Introducción

Los elementos del grupo 16 (oxígeno, azufre, selenio, teluro y polonio) se denominan *calcógenos*.

El oxígeno ocupa una posición tan fundamental en cualquier tratamiento de química inorgánica que el estudio de muchos de sus compuestos se trata con otros elementos. La disminución del carácter no metálico al bajar en el grupo se reconoce fácilmente en los elementos:

- el oxígeno existe solo en forma de dos alótropos gaseosos (O_2 y O_3);
- el azufre tiene muchos alótropos, todos ellos son aislantes;
- las formas estables de selenio y teluro son semiconductoras;
- el polonio es un conductor metálico.

El conocimiento de la química del Po y sus compuestos es limitado por la ausencia de un isótopo estable y la dificultad de trabajar con ^{210}Po, el isótopo del que se dispone más fácilmente. El polonio-210 se produce a partir de ^{209}Bi por una reacción (n,γ) (*véase* Sección 3.6) seguida de la desintegración β del producto. Es un emisor α intenso ($t_{\frac{1}{2}}$ = 138 días) liberando 520 kJ g^{-1} h^{-1} y es una fuente ligera de energía para satélites espaciales. Sin embargo, esta gran pérdida de energía hace que muchos compuestos de Po se descompongan; el Po descompone el agua haciendo difícil el estudio de reacciones químicas en disolución acuosa. El polonio es un conductor metálico y cristaliza en una red cúbica simple. Forma haluros volátiles que se hidrolizan con facilidad $PoCl_2$, $PoCl_4$, $PoBr_2$, $PoBr_4$ y PoI_4 e iones complejos $[PoX_6]^{2-}$ (X = Cl, Br, I). El óxido de polonio(IV) se forma por reacción entre Po y O_2 a 520 K; adopta una red de fluorita (*véase* Figura 5.13) y es moderadamente soluble en álcali acuoso. Las propiedades observadas son las esperadas por extrapolación del Te.

15.2 Abundancia, extracción y usos

Abundancia

La Figura 15.1 ilustra la abundancia relativa de los elementos del grupo 16 en la corteza terrestre. El dioxígeno constituye hasta el 21% de la atmósfera terrestre (*véase* Figura 14.1b) y el 47% de la corteza terrestre está formado por compuestos que contienen oxígeno, por ejemplo agua, piedra caliza, sílice, silicatos, bauxita y hematites. Es un componente de innumerables compuestos y es esencial para la vida, convirtiéndose en CO_2 durante la respiración. El azufre natural se encuentra en depósitos alrededor de volcanes y manantiales calientes; los minerales de azufre incluyen *piritas de hierro* (*oro de los tontos*, FeS_2), *gale-*

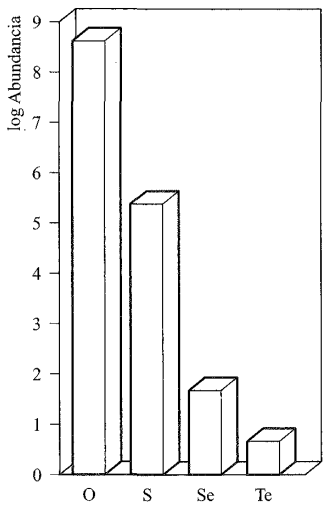


Fig. 15.1 Abundancia relativa de los elementos del grupo 16 (excepto Po) en la corteza terrestre. Los datos se representan en escala logarítmica. Las unidades de abundancia son partes por millardo (1 millardo = 10^9). El polonio se omite porque su abundancia es solo 3×10^{-7} ppb, dando un número negativo en la escala de logaritmos.

na (PbS), *esfarelita* o *blenda de zinc* (ZnS), *cinabrio* (HgS), *realgar* (As_4S_4), *oropimente* (As_2S_3), *estibinita* (Sb_2S_3), *molibdenita* (MoS_2) y *calcocita* (Cu_2S). Selenio y teluro son relativamente raros (*véase* Figura 15.1). El selenio se encuentra solo en unos pocos minerales mientras que el Te está normalmente combinado con otros metales, por ejemplo en la *silvanita* ($AgAuTe_4$).

Extracción

Tradicionalmente, el azufre se ha obtenido mediante el proceso Frasch, en el cual se utiliza agua sobrecalentada (440 K a presión) para fundir el azufre y, después, aire comprimido que hace subir el azufre a la superficie. Por razones medioambientales el proceso Frasch está en declive y muchos yacimientos han sido cerrados. Canadá y EEUU son los principales productores de azufre del mundo y la Figura 15.2 muestra los espectaculares cambios en los métodos de producción de azufre en EEUU durante el periodo de 1970 a 2001. Esta tendencia se sigue en todo el mundo y la recuperación del azufre en el refinado del crudo de petróleo y en la producción del gas natural es actualmente de la mayor importancia. En el gas natural, la fuente de azufre es H_2S que se encuentra en concentraciones de hasta el 30%. El azufre se recupera según la Reacción 15.1. Una fuente alternativa de azufre es como subproducto en la fabricación del ácido sulfúrico.

$$2H_2S + O_2 \xrightarrow{\text{catalizador de carbón activo o alúmina}} 2S + 2H_2O \qquad (15.1)$$

Las fuentes comerciales de Se y Te son los polvos de las emisiones depositados durante el refinado, por ejemplo, de menas de sulfuro de cobre y los residuos de ánodos en el refinado electrolítico del cobre.

Usos

El principal uso del O_2 es como combustible (por ejemplo, en llamas de oxiacetileno e hidrógeno), para ayudar en la respiración en condiciones especiales (por ejemplo, aviones y naves espaciales) y en la fabricación del acero.

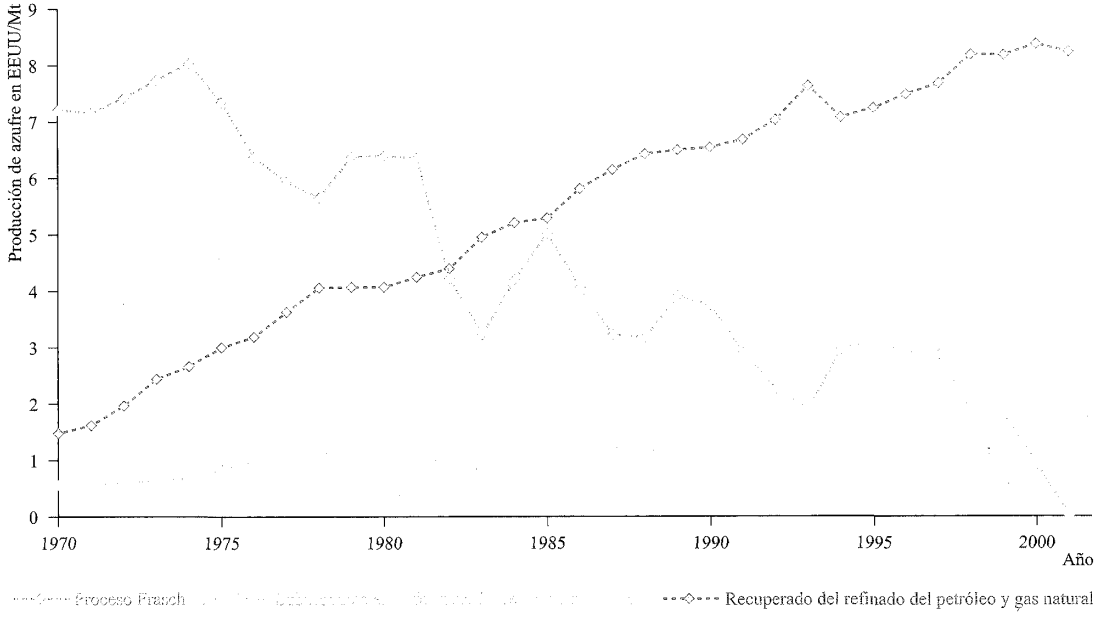
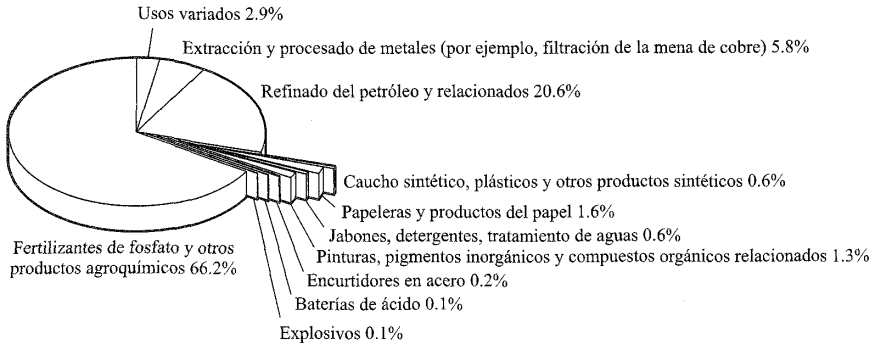


Fig. 15.2 Producción de azufre en EEUU entre 1970 y 2001; obsérvese la importancia creciente de los métodos de recuperación que han sustituido en la actualidad al proceso Frasch como fuente de azufre en EEUU. [Datos: US Geological Survey.]



Usos del azufre y el ácido sulfúrico (por contenido en azufre) en EEUU en 2001. [Datos: US Geological Survey.]

El azufre, principalmente en forma de ácido sulfúrico, es un producto químico industrial de enorme importancia. La cantidad de ácido sulfúrico consumido por un determinado país es un indicador del desarrollo industrial de dicho país. La Figura 15.3 ilustra las aplicaciones del azufre y del ácido sulfúrico (*véase también*). El azufre normalmente está presente en forma de *reactivo* industrial (por ejemplo, H_2SO_4 en la producción de los fertilizantes superfosfato descritos en la Sección 14.2) y no está presente necesariamente en el producto final.

Una propiedad importante del Se es su capacidad para convertir la luz en electricidad; el elemento se utiliza en células fotoeléctricas, medidores de exposición fotográfica y fotocopiadoras (*véase*). Un uso muy importante del selenio es en la industria del vidrio. Se utiliza para contrarrestar el tono verde causado por las impurezas de hierro en los vidrios de sílice sodocálcica y también se añade a placas de vidrio en arquitectura para reducir la transmisión de calor solar. En forma de CdS_xSe_{1-x}, el selenio se utiliza como un pigmento rojo en vidrio y cerámica. Por debajo de su punto de fusión, el Se es un semiconductor. El teluro se utiliza como aditivo ($\leqslant 0.1\%$) en aceros con bajo contenido en carbono para mejorar la calidad mecánica del metal. Esto representa aproximadamente la mitad del consumo mundial de teluro. Las aplicaciones catalíticas también son importantes y otras tienen su origen en sus propiedades semiconductoras, por ejemplo, el telururo de cadmio ha sido incorporado recientemente a las células solares (*véase*). Sin embargo, los usos del Te son limitados, en parte porque los compuestos de Te se absorben con facilidad en el organismo y son exhalados en el aliento y la transpiración como derivados orgánicos malolientes.

15.3 Propiedades físicas y consideraciones de enlace

La Tabla 15.1 recoge propiedades físicas seleccionadas de los elementos del grupo 16. La tendencia en los valores de electronegatividad tiene importantes consecuencias en cuanto a la capacidad de los enlaces O–H para formar enlaces de hidrógeno. La tendencia es igual que en el grupo 15. Mientras que las interacciones O–H···X y X–H···O (X = O, N, F) son enlaces de hidrógeno relativamente fuertes, las que implican azufre son débiles y normalmente suponen un dador de enlaces de hidrógeno

APLICACIONES

Cuadro 15.1 Fotocopiar con selenio

Las propiedades de fotorrecepción del selenio son las responsables de su empleo en fotocopiadoras: la técnica de la *xerografía* se desarrolló rápidamente en la segunda mitad del siglo veinte. El selenio amorfo o As_2Se_3 (mejor fotorreceptor que el Se) se deposita mediante una técnica de vaporización para dar una película fina (≈ 50 μm de espesor) en un tambor de Al que se instala en la fotocopiadora. Al iniciar una fotocopia, la película de Se o As_2Se_3 se carga con una descarga de corona de alto voltaje. La exposición de la película de Se a la luz, con la imagen a fotocopiar presente en el haz de luz, crea una imagen latente que se produce en forma de regiones con diferente potencial electrostático. La imagen se revela utilizando tóner en polvo que se distribuye por la «imagen electrostática». Esta última se transfiere al papel (de nuevo, de forma electrostática) y se fija por tratamiento de calor. Un tambor fotorreceptor recubierto de Se o As_2Se_3 tiene una vida de $\approx 100\,000$ fotocopias. Los tambores gastados se reciclan y algunas de las principales unidades de reciclado están en Canadá, Japón, Filipinas y varios países europeos. El Se, inicialmente básico en la industria fotocopiadora, está siendo gradualmente sustituido por fotorreceptores orgánicos, que son preferibles al selenio tanto por razones de rendimiento como medioambientales.

Tabla 15.1 Algunas propiedades físicas de los elementos del grupo 16 y sus iones.

Propiedad	O	S	Se	Te	Po
Número atómico, Z	8	16	34	52	84
Configuración electrónica en el estado fundamental	$[He]2s^2 2p^4$	$[Ne]3s^2 3p^4$	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^4$	$[Kr]4d^{10}5s^2 5p^4$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^4$
Entalpía de atomización, ΔH_a° (298 K)/kJ mol^{-1}	249‡	277	227	197	≈146
Punto de fusión, pf/K	54	388	494	725	527
Punto de ebullición, pe/K	90	718	958	1263*	1235
Entalpía de fusión estándar, ΔH_{fus}° (pf)/kJ mol^{-1}	0.44	1.72	6.69	17.49	—
Primera energía de ionización, EI_1/kJ mol^{-1}	1314	999.6	941.0	869.3	812.1
$\Delta H_{1\,AE}^\circ$ (298 K)/kJ mol^{-1}**	−141	−201	−195	−190	−183
$\Delta H_{2\,AE}^\circ$ (298 K)/kJ mol^{-1}**	+798	+640			
Radio covalente, r_{cov}/pm	73	103	117	135	—
Radio iónico, r_{ion} para X^{2-}/pm	140	184	198	211	—
Electronegatividad de Pauling, χ^P	3.4	2.6	2.6	2.1	2.0
Núcleos activos en RMN (% abundancia, espín nuclear)	^{17}O (0.04, $I=\frac{5}{2}$)	^{33}S (0.76, $I=\frac{3}{2}$)	^{77}Se (7.6, $I=\frac{1}{2}$)	^{123}Te (0.9, $I=\frac{1}{2}$) ^{125}Te (7.0, $I=\frac{1}{2}$)	

‡ Para el oxígeno, $\Delta H_a^\circ = \frac{1}{2}$ × energía de disociación de O_2.
* Para Te amorfo.
** $\Delta H_{1\,AE}^\circ$ (298 K) es el cambio de entalpía asociado con el proceso $X(g) + e^- \rightarrow X^-(g) \approx \Delta U(0\ K)$; *véase* . $\Delta_{AE}H_2^\circ$ (298 K) se refiere al proceso $X^-(g) + e^- \rightarrow X^{2-}(g)$.

fuerte con el azufre actuando como un aceptor débil (por ejemplo, O–H···S).† En el caso de enlaces de hidrógeno S–H···S, la entalpía del enlace de hidrógeno calculada es ≈5 kJ mol^{-1} en $H_2S\cdots H_2S$, comparada con ≈20 kJ mol^{-1} para el enlace de hidrógeno O–H···O en $H_2O\cdots H_2O$ (*véase*).

Al comparar la Tabla 15.1 con tablas análogas en los Capítulos 10-14, debemos señalar la importancia de la formación de *aniones* más que la de cationes. Con la posible excepción del PoO_2, no hay pruebas de que los compuestos del grupo 16 contengan *cationes monoatómicos*. Así, la Tabla 15.1 da valores solo de la *primera* energía de ionización para ilustrar la esperada disminución al bajar en el grupo. Los datos de afinidad electrónica para el oxígeno muestran que la Reacción 15.2 para E = O es muy endotérmica y los iones O^{2-} existen en redes iónicas solo por la elevada energía de red de los óxidos metálicos (*véase*).

$$\left.\begin{array}{l} E(g) + 2e^- \rightarrow E^{2-}(g) \qquad (E = O,\ S) \\ \Delta H_r^\circ\ (298\ K) = \Delta_{AE}H_1^0\ (298\ K) + \Delta_{AE}H_2^\circ\ (298\ K) \end{array}\right\} \quad (15.2)$$

La Reacción 15.2 para E = S también es endotérmica (Tabla 15.1), pero menos que para el O porque la repulsión entre los electrones es menor en el anión más grande. Sin embargo, la energía necesaria para compensar esta etapa endotérmica no suele estar disponible ya que la energía de red para los sulfuros es mucho más baja que la de los correspondientes óxidos por el radio mucho mayor del ion S^{2-}. Las consecuencias de esto son que:

- los óxidos de elevado estado de oxidación (por ejemplo, MnO_2) a menudo no tienen los correspondientes sulfuros;
- la concordancia entre los valores calculados y los experimentales de la energía de red (*véase*) para muchos sulfuros metálicos del bloque *d* es mucho peor que para los óxidos, lo que indica una contribución covalente significativa al enlace.

Consideraciones similares se aplican a los seleniuros y telururos.

† Para una discusión adicional de los datos, *véase*: T. Steiner (2002) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, p. 48 – «El enlace de hidrógeno en estado sólido».

Ejemplo resuelto 15.1 Ciclos termoquímicos para óxidos y sulfuros metálicos

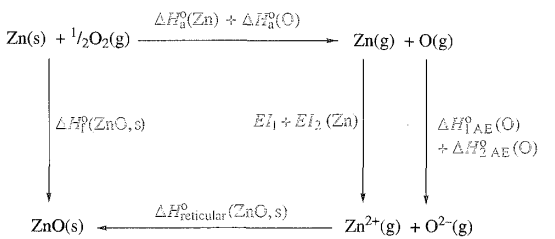
(a) Utilizando datos de los Apéndices y el valor $\Delta H_f^\circ(ZnO,s) = -350$ kJ mol^{-1}, determinar el cambio de entalpía (a 298 K) para el proceso:

$$Zn^{2+}(g) + O^{2-}(g) \rightarrow ZnO(s)$$

(b) ¿Qué porcentaje de contribución tiene $\Delta H_{2\,AE}^\circ(O)$ al cambio de entalpía global para el siguiente proceso?

$$Zn(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow Zn^{2+}(g) + O^{2-}(g)$$

(a) Preparar el ciclo de Born-Haber adecuado:



A partir del , para Zn: $EI_1 = 906$ kJ mol^{-1}
$EI_2 = 1733$ kJ mol^{-1}

A partir del Apéndice 9, para O: $\Delta H^\circ_{1\,AE} = -141$ kJ mol^{-1}
$\Delta H^\circ_{2\,AE} = 798$ kJ mol^{-1}

A partir del Apéndice 10: ΔH°_a (Zn) = 130 kJ mol^{-1}
ΔH°_a (O) = 249 kJ mol^{-1}

A partir del ciclo termoquímico, aplicando la Ley de Hess:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{\text{reticular}}\,(\text{ZnO,s}) &= \Delta H^\circ_f\,(\text{ZnO,s}) - \Delta H^\circ_a\,(\text{Zn}) - \Delta H^\circ_a\,(\text{O}) - EI_1 - EI_2 \\ &\quad - \Delta H^\circ_{1\,AE} - \Delta H^\circ_{2\,AE} \\ &= -350 - 130 - 249 - 906 - 1733 + 141 - 798 \\ &= -4025 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

(b) El proceso:

$$\text{Zn(s)} + \tfrac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}\text{(g)} + \text{O}^{2-}\text{(g)}$$

es parte del ciclo de Hess mostrado en el apartado (a). El cambio de entalpía para este proceso viene dado por:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H^\circ_a\,(\text{Zn}) + \Delta H^\circ_a\,(\text{O}) + EI_1 + EI_2 + \Delta H^\circ_{1\,AE} \\ &\quad + \Delta H^\circ_{2\,AE} \\ &= 130 + 249 + 906 + 1733 - 141 + 798 \\ &= 3675 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Porcentaje de contribución de Δ_{AE} al cambio de entalpía global:

$$\Delta H^\circ_{2\,AE} = \frac{798}{3675} \times 100 \approx 22\%$$

Ejercicios de autoevaluación

1. Dado ΔH°_f (Na_2O,s) $= -414$ kJ mol^{-1}, determinar el cambio de entalpía para el proceso:

$$2\text{Na}^+\text{(g)} + \text{O}^{2-}\text{(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{O(s)}$$

[Respuesta -2528 kJ mol^{-1}*]*

2. ¿Qué porcentaje de contribución tiene $\Delta H^\circ_{2\,AE}$ (O) al cambio de entalpía global para el siguiente proceso? ¿Qué importancia tiene esta contribución en relación con cada una de las demás contribuciones?

$$2\text{Na(s)} + \tfrac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{Na}^+\text{(g)} + \text{O}^{2-}\text{(g)}$$

[Respuesta $\approx 38\%$*]*

3. NaF y CaO adoptan ambos la estructura del NaCl. Considerar el cambio de entalpía que contribuye al valor global de ΔH° (298 K) para cada uno de los siguientes procesos:

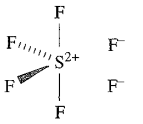
$$\text{Na(s)} + \tfrac{1}{2}\text{F}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(g)} + \text{F}^-\text{(g)}$$
$$\text{Ca(s)} + \tfrac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Ca}^{2+}\text{(g)} + \text{O}^{2-}\text{(g)}$$

Evaluar el papel relativo que juega cada contribución de entalpía en la determinación del signo y magnitud de ΔH° para cada proceso.

La Tabla 15.2 recoge algunos términos de entalpía de enlace para compuestos de los elementos del grupo 16. Al estudiar los grupos 14 y 15, hicimos hincapié en la importancia del enlace $\pi(p\text{-}p)$ para el primer elemento de cada grupo. También señalamos que el hecho de que el nitrógeno no forme especies con coordinación 5 tales como NF_5 puede explicarse en términos del tamaño del átomo de N, demasiado pequeño para acomodar cinco átomos a su alrededor. Estos factores también son responsables de algunas de las diferencias entre O y sus congéneres más pesados. Por ejemplo:

- no hay análogos estables de azufre de CO y NO (aunque CS_2 y OCS son bien conocidos);
- el fluoruro más alto del oxígeno es OF_2, pero los elementos posteriores forman SF_6, SeF_6 y TeF_6.

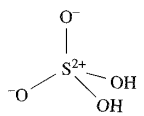
Números de coordinación superiores a 4 para S, Se y Te pueden alcanzarse utilizando un conjunto de orbitales de valencia *ns* y *np* y vimos en el Capítulo 4 que los orbitales *d* desempeñan un papel muy pequeño, o ninguno, como orbitales de valencia. Así, estructuras de valencia como **15.1** pueden utilizarse para representar el enlace en SF_6, aunque se necesita un conjunto de estructuras de resonancia para razonar la equivalencia de los seis enlaces S–F. Al describir la *estructura* de SF_6, el diagrama **15.2** es más esclarecedor que el **15.1**. Siempre que recordemos que una línea entre dos átomos no representa un enlace sencillo localizado, **15.2** es una representación aceptable (y útil) de la molécula.



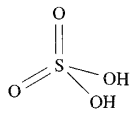
(15.1)

(15.2)

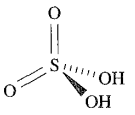
Análogamente, mientras el diagrama **15.3** es una forma de resonancia para H_2SO_4 que describe el átomo de S cumpliendo la regla del octeto, las estructuras **15.4** y **15.5** son útiles para una rápida apreciación del estado de oxidación y el ambiente de coordinación del átomo de S. Por estas razones, a lo largo del capítulo utilizaremos diagramas análogos a **15.2**, **15.4** y **15.5** para compuestos hipervalentes de S, Se y Te.



(15.3)



(15.4)



(15.5)

Tabla 15.2 Algunos términos de entalpía de enlaces covalentes (kJ mol^{-1}) para enlaces con oxígeno, azufre, selenio y teluro.

O–O	O=O	O–H	O–C	O–F	O–Cl
146	498	464	359	190‡	205‡
S–S	S=S	S–H	S–C	S–F	S–Cl
266	427	366	272	326‡	255‡
Se–Se		Se–H		Se–F	Se–Cl
192		276		285‡	243‡
		Te–H		Te–F	
		238		335‡	

‡Los valores para O–F, S–F, Se–F, Te–F, O–Cl, S–Cl y Se–Cl derivan de OF_2, SF_6, SeF_6, TeF_6, OCl_2, S_2Cl_2 y $SeCl_2$ respectivamente.

Los valores de la Tabla 15.2 ilustran la especial debilidad de los enlaces O–O y O–F que puede razonarse en función de las repulsiones de pares solitarios (*véase* [illegible]). Obsérvese que los enlaces O–H y O–C son mucho más fuertes que los enlaces S–H y S–C.

Núcleos activos en RMN e isótopos como trazadores

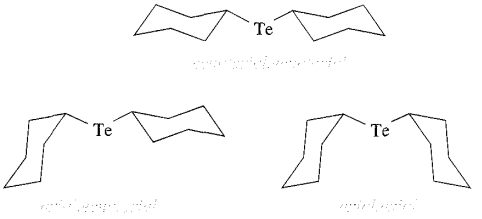
A pesar de su baja abundancia (Tabla 15.1), el ^{17}O ha sido utilizado en estudios de, por ejemplo, iones hidratados en disolución acuosa y polioxometalatos (*véase* [illegible]).

El isótopo ^{18}O está presente en un 0.2% en el oxígeno natural y se utiliza normalmente como un trazador (no radiactivo) para el elemento. El trazador común para el azufre es el ^{35}S, que se obtiene por una reacción (n,p) de ^{35}Cl; ^{35}S es un emisor β con $t_{\frac{1}{2}} = 87$ días.

Ejemplo resuelto 15.2 Espectroscopia de RMN con núcleos de ^{77}Se y ^{125}Te

El espectro ^{125}Te-RMN en disolución del Te(*ciclo*-$C_6H_{11})_2$ a 298 K muestra una señal ancha. Al aumentar la temperatura a 353 K, la señal se afina. Enfriando a 183 K, la señal se separa en tres señales a δ 601, 503 y 381 con integrales relativas 25 : 14 : 1. Razonar estos datos.

El Te(*ciclo*-$C_6H_{11})_2$ contiene solo un ambiente de Te, pero el átomo de Te puede estar en posición ecuatorial o axial del ciclohexilo. Esto conduce a tres posibles confórmeros:



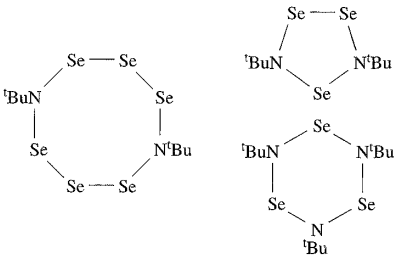
Por razones estéricas, el más favorecido es el confórmero *ecuatorial,ecuatorial* y el menos favorecido, el confórmero *axial,axial*. Las señales a δ 601, 503 y 381 en el espectro a baja temperatura pueden asignarse a los confórmeros *ecuatorial,ecuatorial*; *axial,ecuatorial* y *axial,axial*, respectivamente. A temperaturas más elevadas, los anillos ciclohexilo experimentan una inversión de anillo (viraje del anillo), haciendo que el átomo de Te intercambie las posiciones axial y ecuatorial. Esto interconvierte los tres confórmeros del Te(*ciclo*-$C_6H_{11})_2$. A 353 K, la interconversión es más rápida que la escala temporal de RMN y se observa una señal (su desplazamiento químico es el promedio de las tres señales observadas a 183 K). Al pasar de 353 a 298 K, la señal se ensancha antes de dividirse a temperaturas más bajas.

[Para una figura del espectro a temperatura variable del Te(*ciclo*-$C_6H_{11})_2$, *véase*: K. Karaghiosoff *et al.* (1999) *J. Organometal. Chem.*, vol. 577, p. 69.]

Ejercicios de autoevaluación

Datos: *véase* Tabla 15.1.

1. La reacción de $SeCl_2$ con $^tBuNH_2$ en diferente relación molar conduce a la formación de una serie de compuestos, entre los cuales están los siguientes:



¿Cuántas señales son de esperar para cada compuesto en el espectro ^{77}Se-RMN?
[*Respuesta véase*: T. Maaninen *et al.* (2000) *Inorg. Chem.*, vol. 39, p. 5341]

2. El espectro ^{125}Te-RMN (263 K) de una disolución en MeCN de la sal $[Me_4N]^+$ de $[MeOTeF_6]^-$ muestra un septuplete de cuadrupletes con valores de $J_{TeF} = 2630$ Hz y $J_{TeH} = 148$ Hz. El espectro ^{19}F-RMN exhibe un singlete con dos picos satélite. En estado sólido, $[MeOTeF_6]^-$ tiene estructura de bipirámide pentagonal con el grupo MeO en posición axial. (a) Interpretar los datos de los espectros ^{125}Te y ^{19}F-RMN. (b) Hacer un esquema del espectro ^{19}F-RMN e indicar dónde se mediría J_{TeF}.
[*Respuesta, véase*: A. R. Mahjoub *et al.* (1992) *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 31, p. 1036]

Véase también el Problema 2.31 de final de capítulo.

15.4 Los elementos

Dioxígeno

El dioxígeno se obtiene industrialmente por licuefacción y destilación fraccionada del aire y se almacena y transporta como un líquido. En el laboratorio, el O_2 se prepara adecuadamente por electrólisis de álcali acuoso utilizando electrodos de Ni y por descomposición de H_2O_2 (Ecuación 15.3). La mezcla de $KClO_3$ y MnO_2 se vendía como «mezcla de oxígeno» (Ecuación 15.4) y la descomposición térmica de muchas otras oxosales (por ejemplo, KNO_3, $KMnO_4$ y $K_2S_2O_8$) produce O_2.

$$2H_2O_2 \xrightarrow{\text{catalizador } MnO_2 \text{ o Pt}} O_2 + 2H_2O \qquad (15.3)$$

$$2KClO_3 \xrightarrow{\Delta,\ \text{catalizador } MnO_2} 3O_2 + 2KCl \qquad (15.4)$$

¡*Precaución*! Los cloratos son potencialmente explosivos.

El dioxígeno es un gas incoloro pero condensa a un líquido o sólido azul pálido. Su enlace se describió en las Secciones 1.12 y

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 15.2 Determinación precisa de la distancia de enlace O–O en $[O_2]$

En los libros de texto, el estudio de la teoría OM de moléculas diatómicas homonucleares considera a menudo la tendencia en las distancias de enlace en $[O_2]^+$, O_2, $[O_2]^-$ y $[O_2]^{2-}$ (*véase* **Capítulo 1, Problema 1.26**) en términos de la ocupación de orbitales moleculares. Sin embargo, la determinación de la distancia de enlace en el ion superóxido $[O_2]^-$ no ha sido sencilla debido a problemas de desorden en el estado sólido y, como resultado, la variedad en los valores dados para d(O–O) es grande. Se ha utilizado un método de intercambio catiónico en NH_3 líquido para aislar la sal $[1,3\text{-}(NMe_3)_2C_6H_4][O_2]_2 \cdot 3NH_3$ a partir de $[NMe_4][O_2]$. En estado sólido, cada ion $[O_2]^-$ está fijo en una orientación determinada por medio de una red de enlaces de hidrógeno: N–H···O entre el NH_3 solvato y $[O_2]^-$, y C–H···O entre los grupos metilo catiónicos y $[O_2]^-$. Los parámetros estructurales para los enlaces de hidrógeno indican que las interacciones son muy débiles; en consecuencia, la longitud de enlace en el anión $[O_2]^-$ no debería estar apreciablemente perturbada por su presencia. En $[1,3\text{-}(NMe_3)_2C_6H_4][O_2]_2 \cdot 3NH_3$, hay dos aniones independientes cristalográficamente, con distancias O–O de 133.5 y 134.5 pm.

Bibliografía adicional

H. Seyeda and M. Jansen (1998) *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, p. 875.

. En todas las fases es paramagnético con un estado fundamental *triplete*, es decir, los dos electrones desapareados tienen el mismo espín; la configuración electrónica de valencia es:

$$\sigma_g(2s)^2\sigma_u^*(2s)^2\sigma_g(2p_z)^2\pi_u(2p_x)^2\pi_u(2p_y)^2\pi_g^*(2p_x)^1\pi_g^*(2p_y)^1$$

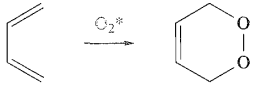
En este estado, el O_2 es un poderoso agente oxidante (*véase* y discusión asociada) pero, afortunadamente, la barrera cinética con frecuencia es elevada; si no lo fuese, casi toda la química orgánica tendría que llevarse a cabo en sistemas cerrados. Sin embargo, un estado *singlete*, O_2^*, con una configuración electrónica de valencia de:

$$\sigma_g(2s)^2\sigma_u^*(2s)^2\sigma_g(2p_z)^2\pi_u(2p_x)^2\pi_u(2p_y)^2\pi_g^*(2p_x)^2\pi_g^*(2p_y)^0$$

está solo 95 kJ mol^{-1} por encima del estado fundamental. Este estado excitado puede generarse fotoquímicamente por irradiación del O_2 en presencia de un pigmento orgánico como sensibilizador o por métodos no fotoquímicos por reacciones como la 15.5.[†]

$$H_2O_2 + NaOCl \rightarrow O_2^* + NaCl + H_2O \qquad (15.5)$$

El O_2 singlete es de vida corta pero extraordinariamente reactivo, combinándose con muchos compuestos orgánicos, por ejemplo en la Reacción 15.6, O_2^* actúa como dienófilo en una reacción de Diels-Alder.



(15.6)

A temperatura elevada, el O_2 se combina con la mayoría de los elementos, siendo excepciones los halógenos y gases nobles, y el N_2 a menos que estén en condiciones especiales. Las reacciones con los metales del grupo 1 son de especial interés siendo los posibles productos: óxidos, peróxidos, superóxidos y subóxidos. Las longitudes de enlace en O_2, $[O_2]^-$ y $[O_2]^{2-}$ son 121, 134 y 149 pm (*véase*), consistente con una debilitación del enlace provocada por la ocupación creciente de los OM π^* (*véase*).

[†] Para una introducción al O_2 en estado singlete, *véase*: C. E. Wayne and R. P. Wayne (1996) *Photochemistry*, Oxford University Press, Oxford.

La primera energía de ionización del O_2 es 1168 kJ mol^{-1} y puede ser oxidado por agentes oxidantes muy fuertes como PtF_6 (Ecuación 15.7). La distancia de enlace de 112 pm en $[O_2]^+$ está de acuerdo con la tendencia para O_2, $[O_2]^-$ y $[O_2]^{2-}$. Otras sales incluyen $[O_2]^+[SbF_6]^-$ (preparada por irradiación de O_2 y F_2 en presencia de SbF_5, o a partir de O_2F_2 y SbF_5) y $[O_2]^+[BF_4]^-$ (Ecuación 1.8).

$$O_2 + PtF_6 \rightarrow [O_2]^+[PtF_6]^- \qquad (15.7)$$

$$2O_2F_2 + 2BF_3 \rightarrow 2[O_2]^+[BF_4]^- + F_2 \qquad (15.8)$$

La química del O_2 es un tema amplísimo y pueden encontrarse ejemplos de sus reacciones por todo el libro; su papel biológico se estudia en el Capítulo 28.

Ozono

El ozono, O_3, se prepara normalmente con una concentración de hasta el 10% por acción de una descarga eléctrica silenciosa entre dos tubos concéntricos metalizados en un aparato llamado *ozonizador*. Las descargas eléctricas en las tormentas convierten el O_2 en ozono. La acción de radiación UV en el O_2 o el calentamiento del O_2 por encima de 2750 K seguido de enfriamiento rápido, también produce O_3. En todos estos procesos, se producen átomos de O que se combinan con moléculas de O_2. El ozono puro puede separarse de las mezclas de reacción por licuefacción fraccionada; el líquido es azul y hierve a 163 K dando un gas azul de manera perceptible con un característico olor «eléctrico». Las moléculas de O_3 son angulares (Figura 15.4). El ozono absorbe fuertemente en la región UV y su presencia en las capas altas de la atmósfera de la Tierra es esencial para proteger la superficie del planeta de una sobreexposición a la radiación UV del Sol (*véase*).

El ozono es muy endotérmico (Ecuación 15.9). El líquido puro es peligrosamente explosivo y el gas es un agente oxidante muy potente (Ecuación 15.10).

$$\tfrac{3}{2}O_2(g) \rightarrow O_3(g) \qquad \Delta H_f^\circ\ (O_3,g,298\ K) = +142.7\ kJ\ mol^{-1} \qquad (15.9)$$

$$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O(l)$$

$$E^\circ = +2.07\ V \qquad (15.10)$$

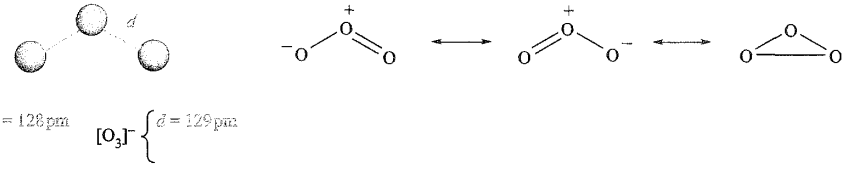


Fig. 15.4 Estructura de O_3 y $[O_3]^-$ y estructuras de resonancia contribuyentes para O_3. Se considera que el orden de enlace O–O es 1.5.

El valor de E° en la Ecuación 15.10 se refiere a pH = 0 (*véase*) y, a pH más elevado, E disminuye: +1.65 V a pH = 7 y +1.24 V a pH = 14. La presencia de una concentración elevada de álcali estabiliza el O_3 tanto termodinámica como cinéticamente. El ozono es mucho más reactivo que el O_2 (de ahí el uso del O_3 en la purificación del agua). Las Reacciones 15.11-15.13 son un ejemplo de esta elevada reactividad,

$$O_3 + S + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \qquad (15.11)$$

$$O_3 + 2I^- + H_2O \rightarrow O_2 + I_2 + 2[OH]^- \qquad (15.12)$$

$$4O_3 + PbS \rightarrow 4O_2 + PbSO_4 \qquad (15.13)$$

como lo es su reacción con alquenos para dar ozónidos. El ozónido de potasio, KO_3 (formado en la Reacción 15.14) es una sal inestable de color rojo que contiene el ion paramagnético $[O_3]^-$ (Figura 15.4). Las sales ozónido se conocen para todos los metales alcalinos. Los compuestos $[Me_4N][O_3]$ y $[Et_4N][O_3]$ se han preparado utilizando reacciones del tipo mostrado en la Ecuación 15.15. Los ozónidos son explosivos, pero $[Me_4N][O_3]$ es relativamente estable, descomponiéndose por encima de 348 K (*véanse también* y).

$$2KOH + 5O_3 \rightarrow 2KO_3 + 5O_2 + H_2O \qquad (15.14)$$

$$CsO_3 + [Me_4N][O_2] \xrightarrow{NH_3\ \text{líquido}} CsO_2 + [Me_4N][O_3] \qquad (15.15)$$

Los ozónidos de fosfito, $(RO)_3PO_3$, se conocen desde principios de 1960 y se preparan *in situ* como precursores de oxígeno singlete. Los ozónidos son estables únicamente a bajas temperaturas y solo en la actualidad, con el uso de los modernos métodos de cristalografía a baja temperatura, se puede disponer de datos estructurales. La Figura 15.5 muestra la estructura del ozónido de fosfito

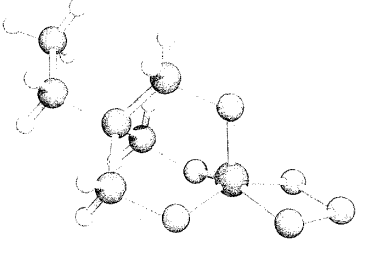
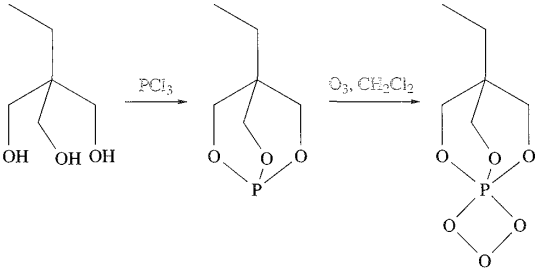


Fig. 15.5 Estructura (difracción de rayos X a 188 K) del ozónido de fosfito $EtC(CH_2O)_3PO_3$ [A. Dimitrov *et al.* (2001) *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 1929]. Código de colores: P, marrón; O, rojo; C, gris; H, blanco.

preparado mediante las etapas del Esquema 15.16. En el anillo PO_4, las longitudes de enlace P–O y O–O son 167 y 146 pm, respectivamente; el ciclo es casi plano con un ángulo diedro de 7°.



(15.16)

Azufre: alótropos

La alotropía del azufre es complicada y vamos a describir solo las especies bien establecidas. La tendencia del azufre a la catenación (*véase*) es elevada y conduce a la formación tanto de ciclos de tamaño variable como de cadenas. Los alótropos de estructura conocida incluyen los cíclicos S_6, S_7, S_8, S_9, S_{10}, S_{11}, S_{12}, S_{18} y S_{20} (todos ellos con anillos doblados), por ejemplo Figuras 15.6a-c) y el azufre fibroso (*catena*-S_∞, Figura 15.6d). En la mayor parte de ellos, las distancias de enlace S–S son 206 ± 1 pm, que es indicativo de un carácter de enlace sencillo; los ángulos de enlace S–S–S están en el rango de 102-108°. Las conformaciones del ciclo en S_6 (silla) y S_8 (corona) se conciben fácilmente, pero otros ciclos tienen conformaciones más complicadas. La estructura de S_7 (Figura 15.6b) es de interés por el amplio intervalo de sus longitudes (199-218 pm) y ángulos de enlace S–S (101.5-107.5°). La energía de interconversión entre las formas cíclicas es muy pequeña.

El alótropo más estable es el azufre rómbico (la forma α y estado estándar del elemento) y se encuentra en la naturaleza en forma de cristales amarillos grandes en las zonas volcánicas. A 367.2 K, la forma α se transforma de manera reversible en azufre monoclínico (forma β). Tanto la forma α como la β contienen anillos S_8; la densidad de la forma α es 2.07 g cm^{-3} en comparación con 1.94 g cm^{-3} para la forma β en la cual el empaquetamiento de los anillos es menos eficiente. Sin embargo, si se calientan monocristales de la forma α rápidamente a 385 K, funden antes de que tenga lugar la transformación $\alpha \rightarrow \beta$. Si la cristalización ocurre a 373 K, los ciclos S_8 adoptan la estructura de la forma β, pero los cristales deben enfriarse rápidamente a 298 K; si se dejan a 298 K, tiene lugar una transición $\beta \rightarrow \alpha$ en unas pocas semanas. El azufre β se funde a 401 K, pero éste no

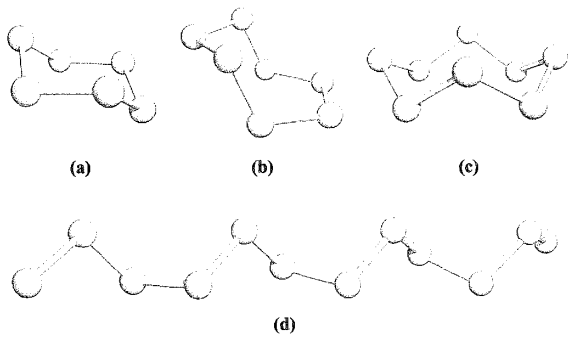
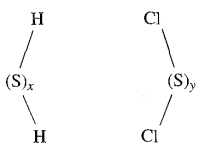


Fig. 15.6 Representación esquemática de la estructura de algunos alótropos del azufre: (a) S_6, (b) S_7, (c) S_8 y (d) *catena*-S_8 (la cadena continúa por los extremos).

es un punto de fusión real ya que se produce algo de ruptura de los ciclos S_8, lo que causa que el punto de fusión baje.

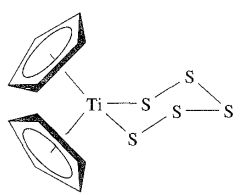
El azufre romboédrico (la forma ρ) comprende anillos S_6 y se obtiene por la reacción de cierre de anillo 15.17. Se descompone por la luz dando S_8 y S_{12}.

$$S_2Cl_2 + H_2S_4 \xrightarrow{\text{éter dietílico seco}} S_6 + 2HCl \qquad (15.17)$$



(15.6) (15.7)

Cierres de anillo similares comenzando por H_2S_x (**15.6**) y S_yCl_2 (**15.7**) conducen a ciclos más grandes, pero una estrategia más reciente utiliza $[(C_5H_5)_2TiS_5]$ (**15.8**) que se prepara por la Reacción 15.18 y contiene un ligando coordinado $[S_5]^{2-}$. El complejo de Ti(IV) reacciona con S_yCl_2 para dar *ciclo*-S_{y+5}, permitiendo la síntesis de una serie de alótropos de azufre. Todos los *ciclo*-alótropos son solubles en CS_2.



(15.8)

$$2NH_3 + H_2S + \tfrac{1}{2}S_8 \rightarrow [NH_4]_2[S_5]$$

$$\xrightarrow{[(C_5H_5)_2TiCl_2]} [(C_5H_5)_2TiS_5] \qquad (15.18)$$

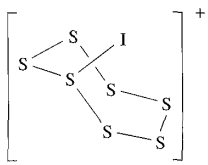
Por un enfriamiento rápido del azufre fundido a 570 K en agua con hielo, se produce azufre fibroso (que es insoluble en agua). El azufre fibroso, *catena*-S_∞, contiene cadenas helicoidales infinitas (Figuras 3.16a y 15.6d) y revierte lentamente a azufre α al dejarlo en reposo. El azufre α funde para dar un líquido amarillo fluido que se oscurece al elevar la temperatura. A 433 K, la viscosidad aumenta muchísimo al romperse los ciclos S_8 por fisión homolítica de enlaces S–S, dando dirradicales que reaccionan entre sí para formar cadenas poliméricas con $\leqslant 10^6$ átomos. La viscosidad alcanza un máximo a $\approx$473 K y después disminuye hasta el punto de ebullición (718 K); en este punto, el líquido contiene una mezcla de anillos y cadenas más cortas. El vapor por encima del azufre líquido a 473 K consiste principalmente en ciclos S_8, pero a temperatura más elevada, predominan las moléculas más pequeñas y, por encima de 873 K, la especie principal es el S_2 paramagnético (un dirradical como el O_2). La disociación en átomos tiene lugar por encima de 2470 K.

Azufre: reactividad

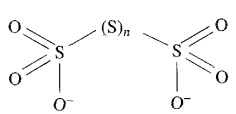
El azufre es un elemento reactivo. Se quema en el aire con una llama azul para dar SO_2 y reacciona con F_2, Cl_2 y Br_2 (Ecuación 15.19). Para las síntesis de otros haluros y óxidos, *véanse* [illegible] y [illegible].

$$S_8 \begin{cases} \xrightarrow{F_2} SF_6 \\ \xrightarrow{Cl_2} S_2Cl_2 \\ \xrightarrow{Br_2} S_2Br_2 \end{cases} \qquad (15.19)$$

El azufre no reacciona directamente con I_2, pero en presencia de SbF_5 se obtiene la sal $[S_7I][SbF_6]$; el catión $[S_7I]^+$ posee la estructura **15.9**. Cuando se trata con álcali acuoso caliente, el azufre forma una mezcla de polisulfuros, $[S_x]^{2-}$, y politionatos (**15.10**), mientras que los agentes oxidantes lo convierten en H_2SO_4.

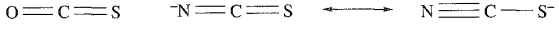


(15.9)



(15.10)

Los hidrocarburos saturados se deshidrogenan al calentarlos con azufre y con los alquenos tiene lugar una reacción adicional. Una aplicación de esta reacción es en la vulcanización del caucho en la cual el caucho blando se endurece por entrecruzamiento de las cadenas de poliisopreno, haciéndolo adecuado para su uso, por ejemplo, en neumáticos. La reacción de azufre con CO o $[CN]^-$ da OCS (**15.11**) o el ion tiocianato (**15.12**), mientras que el tratamiento con sulfitos da tiosulfatos (Ecuación 15.20).



(15.11) (15.12)

$$Na_2SO_3 + \tfrac{1}{8}S_8 \xrightarrow{H_2O,\ 373\ K} Na_2S_2O_3 \qquad (15.20)$$

La oxidación de S_8 con AsF_5 o SbF_5 en SO_2 líquido (*véase* [illegible]) da sales que contienen los cationes $[S_4]^{2+}$, $[S_8]^{2+}$ (Figura 15.7a) y $[S_{19}]^{2+}$. En la Reacción 15.21, el AsF_5 actúa como oxidante *y* aceptor de fluoruro (Ecuación 15.22).

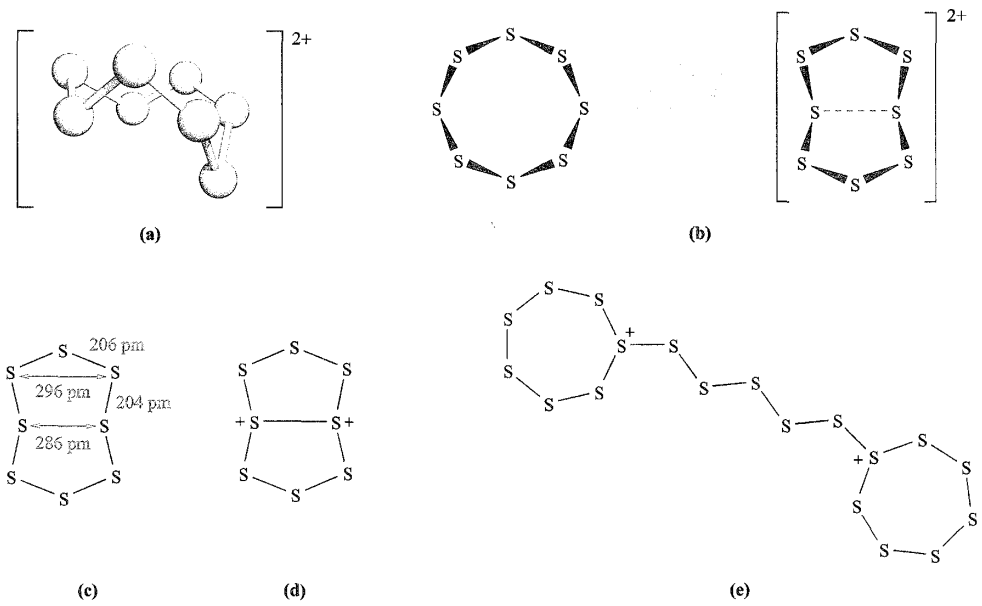


Fig. 15.7 (a) Representación esquemática de la estructura de $[S_8]^{2+}$. (b) Cambio en la conformación del anillo durante la oxidación de S_8 a $[S_8]^{2+}$. (c) Parámetros estructurales para $[S_8]^{2+}$ obtenidos a partir de la sal $[AsF_6]^-$. (d) Estructura de resonancia que explica la interacción transanular en $[S_8]^{2+}$. (e) Representación esquemática de la estructura de $[S_{19}]^{2+}$; los anillos están doblados.

$$S_8 + 3AsF_5 \xrightarrow{SO_2\ \text{líquido}} [S_8][AsF_6]_2 + AsF_3 \qquad (15.21)$$

$$\left.\begin{aligned} AsF_5 + 2e^- &\rightarrow AsF_3 + 2F^- \\ AsF_5 + F^- &\rightarrow [AsF_6]^- \end{aligned}\right\} \qquad (15.22)$$

La pérdida por oxidación de dos electrones del S_8 tiene como resultado un cambio en la conformación del anillo (Figura 15.7a). El catión rojo $[S_8]^{2+}$ se dio originalmente por azul, pero el color azul se sabe ahora que se produce por la presencia de impurezas de radicales como $[S_5]^+$.[†] En S_8, todas las longitudes de enlace S–S son iguales (206 pm) y la distancia entre dos átomos de S en el anillo es mayor que la suma de los radios de van der Waals (r_v = 185 pm). Se ha determinado la estructura de la sal $[AsF_6]^-$ de $[S_8]^{2+}$ y la Figura 15.7c pone de manifiesto (i) una variación en las distancias de enlace S–S alrededor del anillo y (ii) separaciones S–S a través del anillo que son más pequeñas que la suma de los radios de van der Waals, es decir, $[S_8]^{2+}$ exhibe interacciones *transanulares*. La interacción transanular más importante corresponde al contacto S---S más corto y la Figura 15.7d muestra una estructura de resonancia que describe una contribución adecuada al enlace.

El catión $[S_4]^{2+}$ es cuadrado (S–S = 198 pm) con enlace deslocalizado. En $[S_{19}]^{2+}$ (Figura 15.7e), dos anillos doblados de 7 miembros están conectados por una cadena de cinco átomos. La carga positiva se puede considerar localizada en los dos centros de S con coordinación 3.

[†] Para una discusión detallada, *véase*: T. S. Cameron *et al.* (2000) *Inorganic Chemistry*, vol. 39, p. 5614.

Una especie cíclica tiene forma *anular* y una interacción *transanular* es la que se da entre átomos a través del anillo.

Selenio y teluro

El selenio posee varios alótropos. El selenio rojo monoclínico cristalino existe en tres formas, cada una de las cuales contiene anillos Se_8 con la conformación corona del S_8 (Figura 15.6c). El selenio negro consiste en anillos poliméricos más grandes y el alótropo estable termodinámicamente es el selenio gris.

El selenio elemental puede prepararse por la Reacción 15.23. Sustituyendo Ph_3PSe en esta reacción por Ph_3PS, pueden obtenerse ciclos de composición Se_nS_{8-n} (n = 1 − 5) (*véase* de final de capítulo).

$$4SeCl_2 + 4Ph_3PSe \rightarrow Se_8 + 4Ph_3PCl_2 \qquad (15.23)$$

El teluro tiene solo una forma cristalina que es un sólido de aspecto metálico de color blanco plateado. Tanto en el Se gris como en el Te, los átomos forman cadenas helicoidales infinitas cuyos ejes son paralelos entre sí. Los alótropos rojos del Se pueden obtenerse por enfriamiento rápido de Se fundido y extracción con CS_2. La fotoconductividad de Se (*véase*) y Te se origina porque, en el sólido, el espacio interbandas de 160 kJ mol^{-1} es lo suficientemente pequeño para que la influencia de la luz visible provoque la promoción de electrones desde los OM enlazantes llenos hasta los OM antienlazantes sin ocupar (*véase*). Aunque no se conoce el *ciclo*-Te_8 como un alótropo del elemento, ha sido caracterizado en la sal $Cs_3[Te_{22}]$ que tiene la composición $[Cs^+]_3[Te_6^{3-}][Te_8]_2$.

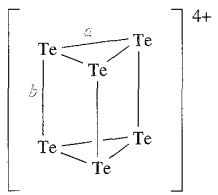
Aunque menos reactivos, Se y Te son químicamente análogos al azufre. Este parecido se extiende a la formación de cationes como $[Se_4]^{2+}$, $[Te_4]^{2+}$, $[Se_8]^{2+}$ y $[Te_8]^{2+}$. La sal $[Se_8][AsF_6]_2$ puede prepararse de manera análoga a $[S_8][AsF_6]_2$ en SO_2 líquido (Ecuación 15.21), mientras que la Reacción 15.24 se lleva a cabo en ácido fluorosulfónico (*véase*). Métodos recientes utilizan haluros metálicos (por ejemplo, $ReCl_4$ y WCl_6) como agentes oxidantes, por ejemplo la formación de $[Te_8]^{2+}$ (Ecuación 15.25). La Reacción 15.26 (en disolvente AsF_3) produce $[Te_6]^{4+}$, **15.13**, que no tiene análogos de S o Se.

$$4Se + S_2O_6F_2 \xrightarrow{HSO_3F} [Se_4][SO_3F]_2 \xrightarrow{Se,\ HSO_3F} [Se_8][SO_3F]_2 \qquad (15.24)$$

$$2ReCl_4 + 15Te + TeCl_4 \xrightarrow{\Delta,\ \text{tubo sellado}} 2[Te_8][ReCl_6] \qquad (15.25)$$

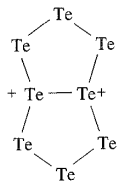
$$6Te + 6AsF_5 \xrightarrow{AsF_3} [Te_6][AsF_6]_4 + 2AsF_3 \qquad (15.26)$$

La estructura de $[Se_4]^{2+}$, $[Te_4]^{2+}$ y $[Se_8]^{2+}$ imita la de sus análogos de S, pero $[Te_8]^{2+}$ existe en dos formas. En $[Te_8][ReCl_6]$, $[Te_8]^{2+}$ es estructuralmente similar a $[S_8]^{2+}$ y $[Se_8]^{2+}$, pero en $[Te_8][WCl_6]_2$, el catión tiene estructura bicíclica, es decir, la estructura de resonancia **15.14** es dominante.



a está en el rango 266–269 pm
b está en el rango 306–315 pm

(15.13)



(15.14)

15.5 Hidruros

Agua, H_2O

Aspectos sobre la química del agua ya han sido tratados de la manera siguiente:

- las propiedades del H_2O (Sección 6.2);
- ácidos, bases e iones en disolución acuosa (Capítulo 6);
- «agua pesada», D_2O (Sección 9.3);
- comparación de las propiedades de H_2O y D_2O (Tabla 9.2);
- enlace de hidrógeno (Sección 9.6).

La purificación del agua se trata en el Cuadro 15.3.

Peróxido de hidrógeno, H_2O_2

El método más antiguo para la preparación de H_2O_2 es la Reacción 15.27. La hidrólisis del peroxodisulfato (producido por oxidación electrolítica de $[HSO_4]^-$ a elevada densidad de corriente utilizando electrodos de Pt) también ha sido una ruta importante para el H_2O_2 (Ecuación 15.28).

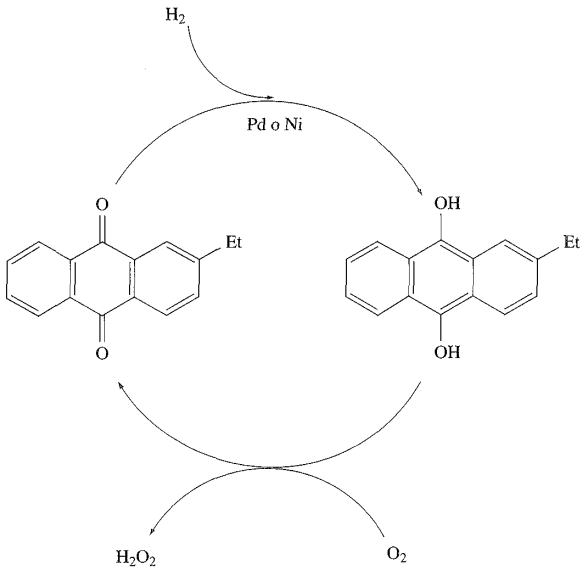


Fig. 15.8 Ciclo catalítico utilizado en la obtención industrial del peróxido de hidrógeno; el O_2 se convierte en H_2O_2 durante la oxidación del alquilantraquinol orgánico. El producto orgánico se reduce con H_2 en una reacción catalizada por Pd o Ni. Dichos ciclos se estudian con detalle en el Capítulo 26.

$$BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2O_2 \qquad (15.27)$$

$$2[NH_4][HSO_4] \xleftarrow[-H_2]{\text{oxidación electrolítica}} [NH_4]_2[S_2O_8] \xrightarrow{H_2O} 2[NH_4][HSO_4] + H_2O_2 \qquad (15.28)$$

En la actualidad, el H_2O_2 se fabrica por oxidación de 2-etilantraquinol (o un derivado alquílico relacionado). El H_2O_2 formado se extrae con agua y el producto orgánico se reduce de nuevo al producto de partida; el proceso se resume en el ciclo catalítico de la Figura 15.8.†

Algunas propiedades físicas del H_2O_2 se dan en la Tabla 15.3; como el agua, tiene fuertes enlaces de hidrógeno. El H_2O_2 pura o sus disoluciones muy concentradas se descomponen rápidamente (Ecuación 15.29) en presencia de álcali, iones de metales pesados o catalizadores heterogéneos (por ejemplo, Pt o MnO_2) y con frecuencia se añaden trazas de agentes complejantes (por ejemplo, 8-hidroxiquinoleína, **15.15**) o materiales adsorbentes (por ejemplo, estannato de sodio, $Na_2[Sn(OH)_6]$) como estabilizantes.

$$H_2O_2(l) \rightarrow H_2O(l) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

$$\Delta H_r^\circ\ (298\ K) = -98\ \text{kJ por mol de } H_2O_2 \qquad (15.29)$$

† Para una perspectiva de los procesos de producción de H_2O_2, *véase*: W. R. Thiel (1999) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 38, p. 3157 – «Nuevas rutas al peróxido de hidrógeno: ¿alternativas a los procesos establecidos?»

APLICACIONES

Cuadro 15.3 Purificación del agua

El método más sencillo para la eliminación de todos los solutos sólidos del agua es por destilación, pero por el elevado punto de ebullición y entalpía de vaporización (**Tabla 6.1**), este método es caro. Si las impurezas son iónicas, el intercambio iónico es un medio efectivo (y relativamente barato) de purificación. El tratamiento supone pasar agua por una columna de una resina orgánica que contiene grupos ácidos (por ejemplo, $-SO_3H$) y después por una columna similar que contiene grupos básicos (por ejemplo, $-NR_3OH$):

$$\text{Resina}-SO_3H + M^+ + X^- \rightarrow \text{Resina}-SO_3M + H^+ + X^-$$

$$\text{Resina}-NR_3OH + H^+ + X^- \rightarrow \text{Resina}-NR_3X + H_2O$$

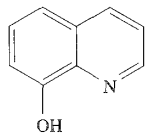
Después del tratamiento, se produce *agua desionizada*. Las resinas se reactivan tratándolas con disoluciones diluidas de H_2SO_4 y Na_2CO_3 respectivamente. La ósmosis inversa a presión elevada es también un proceso importante en la purificación del agua, siendo el acetato de celulosa la membrana más normal; esta última impide el paso de soluto disuelto o impurezas insolubles. La eliminación de nitratos se destaca en el **Cuadro 14.10**.

La purificación del agua potable es un proceso industrial complicado. Puede que el agua sea abundante en la Tierra, pero impurezas tales como microorganismos, materia particulada y compuestos químicos, normalmente hacen que no sea adecuada para el consumo humano. Se utiliza la coagulación y métodos de separación para eliminar muchas partículas. En las etapas de coagulación se utilizan ampliamente las sales de aluminio y hierro(III) y el tratamiento se basa en la formación de especies poliméricas en disolución. Ahora se dispone de coagulantes prepolimerizados que incluyen sulfato silicato de polialuminio (PASS) y sulfato poliférrico (PFS). Aproximadamente dos terceras partes del $Al_2(SO_4)_3$ fabricado va a los procesos de tratamiento del agua, consumiendo la industria de fabricación de papel alrededor de la mitad de esta cantidad.

Bibliografía adicional

J.-Q. Jiang and N. J. D. Graham (1997) *Chemistry & Industry* p. 388–«Coagulantes inorgánicos prepolimerizados para el tratamiento del agua y aguas residuales».

A. A. Delyannis and E. A. Delyannis (1979) Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, *O: Water Desalting*, Supplement Volume 1, System-Number 3, Springer-Verlag, Berlin.



Las mezclas de H_2O_2 y materiales orgánicos u otros fácilmente oxidables son peligrosamente explosivas; H_2O_2 mezclado con hidrazina se ha utilizado como propelente en cohetes. Una aplicación del H_2O_2 de la mayor importancia tiene lugar en la industria de la pulpa y el papel en las que está sustituyendo al cloro como agente blanqueador (*véase*). Otros usos son como antiséptico, en el control de la contaminación del agua y para la fabricación de peroxoborato de sodio (*véase*) y de peroxocarbonatos (*véase*).

La Figura 15.9 muestra la estructura en fase gas del H_2O_2 y los parámetros de enlace se dan en la Tabla 15.3. El ángulo diedro interno es sensible al entorno (es decir, a la fuerza del enlace de hidrógeno), siendo 111° en fase gas, 90° en estado sólido y 180° en el aducto $Na_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$. En este último ejemplo, el H_2O_2 tiene una conformación plana *trans* y los pares solitarios del O parecen interaccionar con los iones Na^+. Los valores del ángulo diedro en peróxidos orgánicos, ROOR, muestran una gran variación ($\approx$80°-145°).

En disolución acuosa, el H_2O_2 está parcialmente ionizada (Ecuación 15.30) y en disolución alcalina está presente como ion $[HO_2]^-$.

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons [H_3O]^+ + [HO_2]^- \qquad K_a = 2.4 \times 10^{-12} \quad (298\ \text{K}) \qquad (15.30)$$

Tabla 15.3 Propiedades seleccionadas del H_2O_2.

Propiedad	
Aspecto físico a 298 K	Líquido incoloro (azul muy pálido)
Punto de fusión/K	272.6
Punto de ebullición/K	425 (descompone)
ΔH_f° (298 K)/kJ mol^{-1}	−187.8
ΔG_f° (298 K)/kJ mol^{-1}	−120.4
Momento dipolar/debye	1.57
Distancia de enlace O–O (fase gas)/pm	147.5
∠O–O–H (fase gas)/grados	95

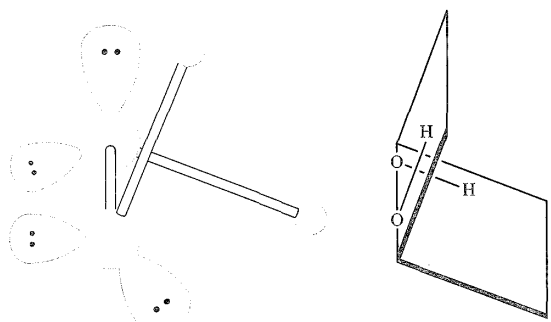


Fig. 15.9 Estructura en fase gaseosa del H_2O_2 que muestra los pares solitarios del átomo de oxígeno. El ángulo mostrado como 111° es el *ángulo diedro interno*, ángulo entre los planos que contienen cada unidad OOH; *véase* para otros parámetros de enlace.

El peróxido de hidrógeno es un potente agente oxidante, como se ve por el potencial de reducción estándar (a pH = 0) en la Ecuación 15.31; por ejemplo, oxida I^- a I_2, SO_2 a H_2SO_4 y (en disolución alcalina) Cr(III) a Cr(VI). Los oxidantes fuertes como $[MnO_4]^-$ y Cl_2 oxidan el H_2O_2 (Ecuaciones 15.32-15.34) y, en disolución alcalina, el H_2O_2 es un buen reductor (Semiecuación 15.35).

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E^\circ = +1.78\ V \quad (15.31)$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2 \qquad E^\circ = +0.70\ V \quad (15.32)$$

$$2[MnO_4]^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5O_2 \quad (15.33)$$

$$Cl_2 + H_2O_2 \rightarrow 2HCl + O_2 \quad (15.34)$$

$$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2 + 2[OH]^- \qquad E^\circ_{[OH^-]=1} = -0.15\ V \quad (15.35)$$

Estudios de marcaje con ^{18}O muestran que en estas reacciones redox $H_2(^{18}O)_2$ se convierte en $(^{18}O)_2$, lo que confirma que no se incorpora oxígeno del disolvente (que no está marcado) y el enlace O–O no se rompe.

Ejemplo resuelto 15.3. Reacciones redox del H_2O_2 en disolución acuosa

Utilizar los datos del Apéndice 11 para determinar ΔG° (298 K) para la oxidación de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ por H_2O_2 en disolución acuosa a pH = 0. Comentar la relevancia del valor obtenido.

En primer lugar, consultar las semiecuaciones adecuadas y los correspondientes valores de E°:

$$[Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}(aq) \qquad E^\circ = +0.36\ V$$

$$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l) \qquad E^\circ = +1.78\ V$$

El proceso redox global es:

$$2[Fe(CN)_6]^{4-}(aq) + H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow 2[Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + 2H_2O(l)$$

$$E^\circ_{cel} = 1.78 - 0.36 = 1.42\ V$$

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ_{cel} = -2 \times 96\,485 \times 1.42 \times 10^{-3} = -274\ kJ\ mol^{-1}$$

El valor de ΔG° es grande y negativo lo que demuestra que la reacción es espontánea y se va a completar.

Ejercicios de autoevaluación

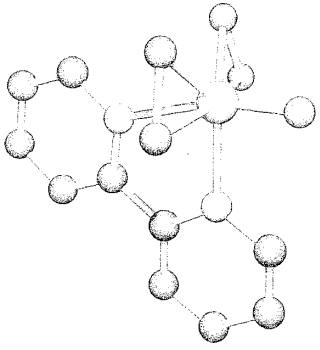
1. En disolución acuosa a pH 14, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ se reduce con H_2O_2. Encontrar las semiecuaciones relevantes en el *Apéndice 11* y calcular ΔG° (298 K) para la reacción global.
[*Respuesta* −98 kJ por mol de H_2O_2]

2. A pH 0, H_2O_2 oxida al ácido sulfuroso acuoso. Encontrar las semiecuaciones adecuadas en el Apéndice 11 y determinar ΔG° (298 K) para la reacción global.
[*Respuesta* −311 kJ por mol de H_2O_2]

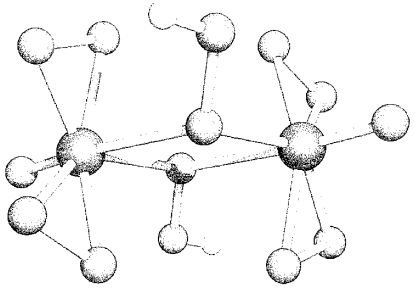
3. Decir si la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} con H_2O_2 (a pH 0) está más o menos favorecida termodinámicamente cuando los iones Fe^{2+} están en la forma de $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ o $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. Cuantificar la respuesta determinando ΔG° (298 K) para cada reducción.
[*Respuesta* Menos favorecida para $[Fe(bpy)_3]^{2+}$; $\Delta G^\circ = -145$; -195 kJ por mol de H_2O_2]

Véase también Problema 7.8 de final de capítulo.

La desprotonación de H_2O_2 da $[OOH]^-$ y la pérdida de un segundo protón da el ion peróxido, $[O_2]^{2-}$. Además de sales de peróxido como las de los metales alcalinos (*véase*), se conocen muchos complejos peroxo. La Figura 15.10 muestra dos de tales complejos, uno de los cuales también contiene el ion $[OOH]^-$ en forma de puente; distancias típicas de enlace



(a)



(b)

Fig. 15.10 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $[V(O_2)_2(O)(bpy)]^-$ en la sal de amonio hidratada [H. Szentivanyi *et al.* (1983) *Acta Chem. Scand., Ser. A*, vol. 37, p. 553] y (b) $[Mo_2(O_2)_4(O)_2(\mu\text{-}OOH)_2]^{2-}$ en la sal de piridinio [J.-M. Le Carpentier *et al.* (1972) *Acta Crystallogr., Sect. B*, vol. 28, p. 1288]. Los átomos de H en la segunda estructura no fueron localizados pero se han añadido para mayor claridad. Código de colores: V, amarillo; Mo, azul oscuro; O, rojo; N, azul claro; C, gris; H, blanco.

Tabla 15.4 Datos seleccionados para H_2S, H_2Se y H_2Te.

	H_2S	H_2Se	H_2Te
Nombre‡	Sulfuro de hidrógeno	Seleniuro de hidrógeno	Telururo de hidrógeno
Aspecto físico y características generales	Gas incoloro; olor desagradable a huevos podridos; tóxico	Gas incoloro; olor desagradable; tóxico	Gas incoloro; olor desagradable; tóxico
Punto de fusión/K	187.5	207	224
Punto de ebullición/K	214	232	271
ΔH°_{vap} (bp)/kJ mol^{-1}	18.7	19.7	19.2
ΔH°_f (298 K)/kJ mol^{-1}	−20.6	+29.7	+99.6
pK_a(1)	7.04	4.0	3.0
pK_a(2)	19	—	—
Distancia de enlace E–H/pm	134	146	169
∠H–E–H/grados	92	91	90

‡Los nombres IUPAC de sulfano, selano y telano rara vez se utilizan.

O–O para grupos peroxo coordinados son ≈140-148 pm. Se describen más complejos peroxo en otra parte del libro, por ejemplo en la Figura 21.11 y discusión que la acompaña.

Hidruros H_2E (E = S, Se, Te)

La Tabla 15.4 muestra los datos físicos seleccionados para sulfuro, seleniuro y telururo de hidrógeno que se ilustran en las Figuras 9.6 y 9.7. El sulfuro de hidrógeno es más tóxico que el HCN, pero como el H_2S tiene un olor muy característico a huevos podridos, su presencia se detecta fácilmente. Es un producto natural de la materia en descomposición que contiene S y está presente en minas de carbón, pozos de gas y fuentes de aguas sulfurosas. Cuando se encuentra en depósitos de gas natural, el H_2S se elimina por absorción reversible en una disolución de una base orgánica y se convierte en S por oxidación controlada. La Figura 15.2 mostraba la importancia creciente de la recuperación de azufre del gas natural como fuente de azufre comercial. En el laboratorio, H_2S se preparaba antiguamente por la Reacción 15.36 en un aparato de Kipp. La hidrólisis de sulfuro de calcio o de bario (por ejemplo, Ecuación 15.37) produce H_2S más puro pero el gas también está disponible comercialmente en balas pequeñas.

$$FeS(s) + 2HCl(aq) \rightarrow H_2S(g) + FeCl_2(aq) \quad (15.36)$$

$$CaS + 2H_2O \rightarrow H_2S + Ca(OH)_2 \quad (15.37)$$

El seleniuro de hidrógeno puede prepararse por la Reacción 15.38 y una reacción similar puede utilizarse para obtener H_2Te.

$$Al_2Se_3 + 6H_2O \rightarrow 3H_2Se + 2Al(OH)_3 \quad (15.38)$$

Las entalpías de formación de H_2S, H_2Se y H_2Te (Tabla 15.4) indican que el sulfuro puede prepararse por combinación directa de H_2 y azufre (hirviendo) y es más estable con respecto a la descomposición en sus elementos que H_2Se o H_2Te.

Al igual que H_2O, los hidruros de los últimos elementos del grupo 16 tienen estructura angular pero los ángulos de ≈90° (Tabla 15.4) son apreciablemente menores que en el H_2O (105°). Esto sugiere que los enlaces E–H (E = S, Se o Te) implican un carácter *p* del átomo central (es decir, poca contribución, o ninguna, del orbital de valencia *s*).

En disolución acuosa, los hidruros se comportan como ácidos débiles (Tabla 15.4 y Sección 6.5). La segunda constante de ionización del H_2S es $\approx 10^{-19}$ y, de esta manera, los sulfuros metálicos se hidrolizan en disolución acuosa. La única razón por la que muchos sulfuros metálicos pueden ser aislados por la acción de H_2S sobre disoluciones de sus sales, es que los sulfuros son muy insolubles. Por ejemplo, un ensayo cualitativo para H_2S es su reacción con acetato de plomo acuoso (Ecuación 15.39).

$$H_2S + Pb(O_2CCH_3)_2 \rightarrow PbS + 2CH_3CO_2H \quad (15.39)$$

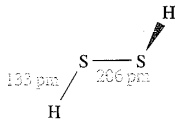
Sulfuros como CuS, PbS, HgS, CdS, Bi_2S_3, As_2S_3, Sb_2S_3 y SnS tienen productos de solubilidad (*véanse* [illegible] y [illegible]) menores de $\approx 10^{-30}$ y pueden ser precipitados por H_2S en presencia de HCl diluido. El ácido suprime la ionización del H_2S, bajando la concentración de S^{2-} en disolución. Sulfuros como ZnS, MnS, NiS y CoS con productos de solubilidad en el rango de $\approx 10^{-15}$ a 10^{-30} precipitan solo en disoluciones neutras o alcalinas.

La protonación de H_2S a $[H_3S]^+$ puede lograrse utilizando el superácido HF/SbF_5 (*véase* [illegible]). La sal $[H_3S][SbF_6]$ es un sólido cristalino blanco que reacciona con vidrio de cuarzo; los datos de espectroscopía vibracional para $[H_3S]^+$ son consistentes con una estructura de pirámide trigonal como la de $[H_3O]^+$. La adición de MeSCl a $[H_3S][SbF_6]$ a 77 K seguida de calentamiento de la mezcla a 213 K da $[Me_3S][SbF_6]$, que es estable por debajo de 263 K. Los datos espectroscópicos (RMN, IR y Raman) están de acuerdo con la presencia del catión $[Me_3S]^+$ piramidal trigonal.

Polisulfanos

Los polisulfanos son compuestos del tipo general H_2S_x donde $x \geqslant 2$ (*véase* estructura **15.6**). El azufre se disuelve en disoluciones acuosas de sulfuros metálicos del grupo 1 o 2 (por ejemplo, Na_2S) para dar sales de polisulfuro (por ejemplo, Na_2S_x). La acidificación de dichas disoluciones conduce a una mezcla de polisulfanos en forma de aceite amarillo que puede someterse a destilación fraccionada para dar H_2S_x ($x = 2 - 6$). Un método alternativo de síntesis, especialmente útil para polisulfanos con $x > 6$, es por la Reacción de condensación 15.40.

$$2H_2S + S_nCl_2 \rightarrow H_2S_{n+2} + 2HCl \qquad (15.40)$$



(15.16)

La estructura de H_2S_2 (**15.16**) se parece a la de H_2O_2 (Figura 15.9) con un ángulo diedro interno de 91° en fase gaseosa. Todos los polisulfanos son termodinámicamente inestables con respecto a la descomposición en H_2S y S. Su uso en la preparación de especies *ciclo*-S_n se ha descrito en la Sección 15.4.

15.6 Sulfuros, polisulfuros, poliseleniuros y politelururos metálicos

Sulfuros

Las descripciones de sulfuros metálicos ya tratadas incluyen:

- red de la blenda de zinc y de la wurtzita (Sección 5.11, Figuras 5.18 y 5.20);
- precipitación de sulfuros metálicos con H_2S (Sección 15.5);
- sulfuros de los metales del grupo 14 (Sección 13.11);
- sulfuros de los elementos del grupo 15 (Sección 14.14).

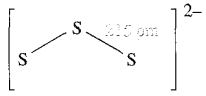
Los sulfuros de metales del grupo 1 y 2 poseen redes de antifluorita y NaCl, respectivamente (*véase*) y parecen ser sales iónicas típicas. Sin embargo, la adopción de la red de NaCl (por ejemplo, por PbS y MnS) no puede considerarse como criterio para el carácter iónico, como se vio en la Sección 13.11. La mayor parte de los monosulfuros de metales del bloque *d* cristalizan en la red de NiAs (por ejemplo, FeS, CoS, NiS) (*véase*) o con la estructura de blenda de zinc o de wurtzita (por ejemplo, ZnS, CdS, HgS) (*véanse* y). Los disulfuros metálicos pueden adoptar la red de CdI_2 (por ejemplo, TiS_2 y SnS_2 con centros de metal(IV)), pero otros como FeS_2 (piritas de hierro) contienen iones $[S_2]^{2-}$. Estos últimos son formalmente análogos a los peróxidos y pueden considerarse sales de H_2S_2.

El ion paramagnético azul $[S_2]^-$ es similar al ion superóxido y ha sido detectado en disoluciones de sulfuros de metales alcalinos en acetona o dimetil sulfóxido. No se conocen sales sencillas que contengan $[S_2]^-$, pero el color azul del mineral de silicato *ultramarino* se debe a la presencia de los aniones radical $[S_2]^-$ y $[S_3]^-$ (*véase*).

Polisulfuros

Los iones polisulfuro $[S_x]^{2-}$ no se preparan por desprotonación de los correspondientes polisulfanos. En vez de eso, los métodos de síntesis incluyen las Reacciones 15.18 y 15.41 y la de H_2S con S suspendido en disolución de NH_4OH que da una mezcla de $[NH_4]_2[S_4]$ y $[NH_4]_2[S_5]$.

$$2Cs_2S + S_8 \xrightarrow{\text{mezcla acuosa}} 2Cs_2[S_5] \qquad (15.41)$$



(15.17)

Los polisulfuros de los metales del bloque *s* son bien conocidos. El ion $[S_3]^{2-}$ es angular (**15.17**), pero al aumentar la longitud de la cadena, se produce un giro helicoidal y se vuelve quiral (Figura 15.11a). La química de coordinación de estos aniones conduce a algunos complejos como los de las Figuras 15.11 y 22.21b.

APLICACIONES

Cuadro 15.4 Azules de ultramar

El mineral metamórfico blando *lapislázuli* (o *lazurita*) era muy valorado en el antiguo Egipto por su color azul y era cortado, tallado y pulido para usos ornamentales. Los depósitos de este mineral se encuentran, por ejemplo, en Irán y Afganistán. Pulverizar el lapislázuli produce el pigmento *ultramarino*, aunque para aplicaciones comerciales el ultramarino sintético se prepara ahora calentando juntos caolinita (*véase* **Cuadro 13.10**), Na_2CO_3 y azufre. El lapislázuli está relacionado con el mineral de aluminosilicato *sodalita*, $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$, que contiene un esqueleto de zeolita (red tipo sodalita o SOD). Las cavidades en el esqueleto de zeolita contienen cationes Na^+ y aniones Cl^-. La sustitución parcial o total de los Cl^- por los aniones radical $[S_2]^+$ y $[S_3]^-$ tiene como resultado la formación de ultramarinos y los iones calcogenuro originan la pigmentación azul. La cantidad relativa de $[S_2]^-$ y $[S_3]^-$ determina el color del pigmento: en el espectro UV–VIS, $[S_2]^-$ absorbe a 370 nm y $[S_3]^-$ a 595 nm. En los ultramarinos artificiales esta relación puede ser controlada, produciendo de esta manera una gama de colores del azul al verde.

Bibliografía adicional

N. Gobeltz-Hautecoeur, A. Demortier, B. Lede, J. P. Lelieur and C. Duhayon (2002) *Inorganic Chemistry*, vol. 41, p. 2848 – «Ocupación de las jaulas de sodalita en los pigmentos azul de ultramar».

D. Reinen and G.-G. Linder (1999) *Chemical Society Reviews*, vol. 28, p. 75 – «Naturaleza de los centros de color calcógenos en los sólidos tipo ultramarino».

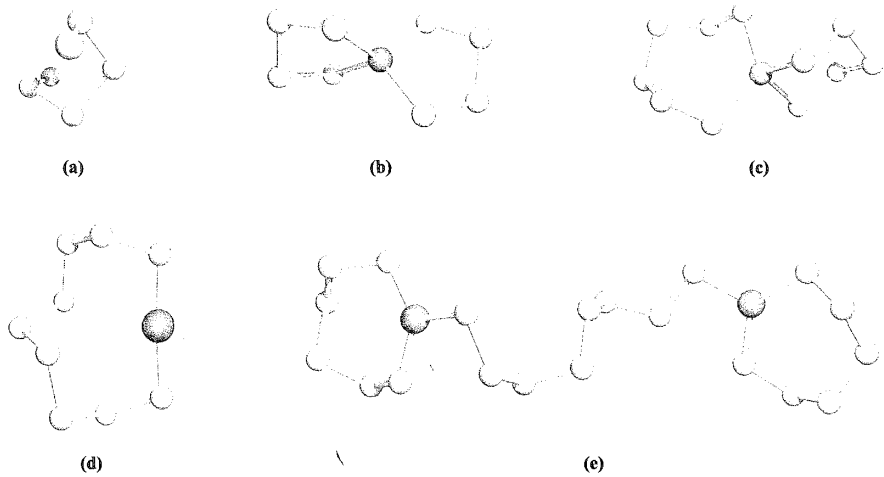
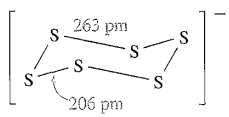


Fig. 15.11 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $[S_6]^{2-}$ en la sal $[H_3NCH_2CH_2NH_3][S_6]$ [P. Bottcher *et al.* (1984) *Z. Naturforsch., Teil B*, vol. 39, p. 416], (b) $[Zn(S_4)_2]^{2-}$ en la sal de tetraetilamonio [D. Coucouvanis *et al.* (1985) *Inorg. Chem.*, vol. 24, p. 24], (c) $[Mn(S_5)(S_6)]^{2-}$ en la sal de $[Ph_4P]^+$ [D. Coucouvanis *et al.* (1985) *Inorg. Chem.*, vol. 24, p. 24], (d) $[AuS_9]^-$ en la sal de $[AsPh_4]^+$ [G. Marbach *et al.* (1984) *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, vol. 23, p. 246] y (e) $[(S_6)Cu(\mu\text{-}S_8)\text{-}Cu(S_6)]^{4-}$ en la sal de $[Ph_4P]^+$ [A. Müller *et al.* (1984) *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, vol. 23, p. 632]. Código de colores: S, amarillo; Zn, marrón; Mn, verde; Au, rojo; Cu, gris.

En cadenas que contienen cuatro o más átomos de S, el ligando $[S_x]^{2-}$ forma a menudo un quelato con un centro metálico o un puente entre dos centros; la estructura de $[AuS_9]^-$ (Figura 15.11d) es un ejemplo de este caso en que se necesita una cadena larga para satisfacer el hecho de que el centro de Au(I) favorece una disposición lineal de átomos dadores.

El radical cíclico $[S_6]^-$ se ha preparado según la Reacción 15.42. En $[Ph_4P][S_6]$, el anión adopta una conformación de silla en la que dos enlaces S–S son apreciablemente más largos que los otros cuatro (estructura **15.18**).

$$2[Ph_4P][N_3] + 22H_2S + 20Me_3SiN_3 \rightarrow 2[Ph_4P][S_6] + 10(Me_3Si)_2S + 11[NH_4][N_3] + 11N_2 \quad (15.42)$$



(15.18)

Poliseleniuros y politelururos

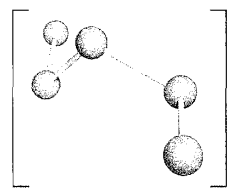
Aunque los análogos de polisulfanos de Se y Te no van más allá de H_2Se_2 y H_2Te_2, mal caracterizados, está bien establecida la química de los poliseleniuros y politelururos y sus complejos metálicos. Las Ecuaciones 15.43-15.46 ilustran la preparación de sales de $[Se_x]^{2-}$ y $[Te_x]^{2-}$; *véase la* para detalles sobre éteres corona y criptandos.

$$3Se + K_2Se_2 \xrightarrow{DMF} K_2[Se_5] \quad (15.43)$$

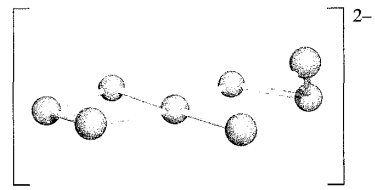
$$4Se + K_2Se_2 + 2[Ph_4P]Br \rightarrow [Ph_4P]_2[Se_6] + 2KBr \quad (15.44)$$

$$3Se + K_2Se_2 \xrightarrow{DMF,\ 15\text{-corona-5}} [K(15\text{-corona-5})]_2[Se_5] \quad (15.45)$$

$$2K + 3Te \xrightarrow{1,2\text{-diaminoetano, crypt-222}} [K(crypt\text{-}222)]_2[Te_3] \quad (15.46)$$



(15.19)



(15.20)

Estructuralmente, los iones poliseleniuro y politelururo más pequeños se parecen a sus análogos polisulfuro, por ejemplo $[Te_5]^{2-}$ tiene la estructura **15.19** con una cadena retorcida helicoidal. La estructura de aniones superiores no es tan sencilla, por ejemplo $[Te_8]^{2-}$ (**15.20**) puede considerarse como ligandos $[Te_4]^{2-}$ y $[Te_3]^{2-}$ unidos a un centro de Te^{2+}. De manera análoga, $[Se_{11}]^{2-}$ puede describirse en términos de dos ligandos

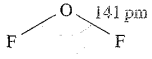
$[Se_5]^{2-}$ formando un quelato con un centro de Se^{2+}. La química de coordinación de los iones cadena $[Se_x]^{2-}$ y $[Te_x]^{2-}$ se ha desarrollado de manera significativa desde 1990; los ejemplos incluyen $[(Te_4)Cu(\mu\text{-}Te_4)Cu(Te_4)]^{4-}$ y $[(Se_4)_2In(\mu\text{-}Se_5)In(Se_4)_2]^{4-}$ (ambos con ligandos puente y quelato), $[Pt(Se_4)_3]^{2-}$ octaédrico con ligandos quelato $[Se_4]^{2-}$, $[Zn(Te_3)(Te_4)]^{2-}$ y $[Cr(Te_4)_3]^{3-}$.

15.7 Haluros, oxohaluros y haluros complejos

A diferencia de la tendencia encontrada en los grupos anteriores, la estabilidad del estado de oxidación más bajo (+2) del átomo central en los haluros de los elementos del grupo 16 *disminuye* al bajar en el grupo. Esto se pone claramente de manifiesto en los haluros que se estudian en esta sección. La discusión se reduce a los fluoruros de O y a los fluoruros y cloruros de S, Se y Te. Los bromuros y yoduros de los últimos elementos son similares a sus análogos cloruro. Los compuestos de O con Cl, Br e I se describen en la Sección 16.8.

Fluoruros de oxígeno

El difluoruro de oxígeno, OF_2 (**15.21**), es muy tóxico y puede prepararse por la Reacción 15.47. Se dan propiedades seleccionadas en la Tabla 15.5. Aunque formalmente el OF_2 es el anhídrido del ácido hipofluoroso, HOF, solo tiene lugar la Reacción 15.48 con agua y es muy lenta a 298K. Con álcali concentrado la descomposición es mucho más rápida y con vapor de agua es explosiva.



(15.21)

$$2NaOH + 2F_2 \rightarrow OF_2 + 2NaF + H_2O \qquad (15.47)$$

$$H_2O + OF_2 \rightarrow O_2 + 2HF \qquad (15.48)$$

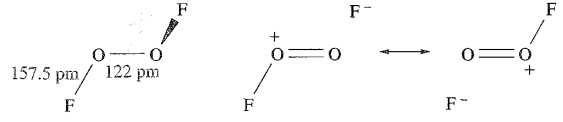
El OF_2 puro puede calentarse a 470 K sin descomposición pero reacciona con muchos elementos (para formar fluoruros y óxidos) a temperatura ambiente, o ligeramente por encima. Cuando se somete a radiación UV en matriz de argón a 4 K, se forma el radical $OF^{\cdot}$ (Ecuación 15.49) y, al calentar, los radicales se combinan para dar difluoruro de dioxígeno, O_2F_2.

$$OF_2 \xrightarrow{\text{radiación UV}} OF^{\cdot} + F^{\cdot} \qquad (15.49)$$

El difluoruro de dioxígeno puede también obtenerse por acción de una descarga de alto voltaje sobre una mezcla de O_2 y F_2 a 77-90 K y 1-3 kPa de presión. Propiedades seleccionadas de O_2F_2 se dan en la Tabla 15.5. La descomposición a baja temperatura de O_2F_2 da inicialmente radicales $O_2F^{\cdot}$. Incluso a temperatura baja, el O_2F_2 es un agente de fluoración muy potente, por ejemplo se inflama con S a 93 K y reacciona con BF_3 (Ecuación 15.8) y SbF_5 (Reacción 15.50).

$$2O_2F_2 + 2SbF_5 \rightarrow 2[O_2]^+[SbF_6]^- + F_2 \qquad (15.50)$$

La forma molecular del O_2F_2 (**15.22**) se parece a la del H_2O_2 (Figura 15.9) aunque el ángulo diedro interno es menor (87°). El enlace O–F, muy largo, probablemente explica la facilidad de disociación en $O_2F^{\cdot}$ y $F^{\cdot}$. Las estructuras **15.23** muestran representaciones de enlace de valencia que reflejan los enlaces O–F, largos, y O–O, cortos; compárese la distancia de enlace O–O con la del O_2 e iones derivados (Sección 15.4) y con H_2O_2 (Tabla 15.3).



(15.22) (15.23)

Fluoruros y oxofluoruros de azufre

La Tabla 15.5 da algunas propiedades de los fluoruros de azufre más estables. Los fluoruros SF_4 y S_2F_2 pueden prepararse por reacción de SCl_2 y HgF_2 a temperaturas elevadas; ambos son

Tabla 15.5 Propiedades físicas seleccionadas de los fluoruros de oxígeno y azufre.

Propiedad	OF_2	O_2F_2	S_2F_2	$F_2S{=}S$	SF_4	SF_6	S_2F_{10}
Aspecto físico y características generales	Gas incoloro (amarillo muy pálido); explosivo y tóxico	Sólido amarillo por debajo de 119 K; se descompone por encima de 223 K	Gas incoloro; muy tóxico	Gas incoloro	Gas incoloro; tóxico; reacciona violentamente con el agua	Gas incoloro; muy estable	Líquido incoloro; muy tóxico
Punto de fusión/K	49	119	140	108	148	222 (a presión)	220
Punto de ebullición/K	128	—	288	262	233	subl. 209	303
ΔH_f° (298 K)/kJ mol^{-1}	+24.7	+18.0			−763.2	−1220.5	
Momento dipolar/D	0.30	1.44			0.64	0	0
Distancia de enlace E–F/pm‡	141	157.5	163.5	160	164.5 (ax) 154.5 (ec)	156	156

‡ Para otros datos estructurales, *véase* texto.

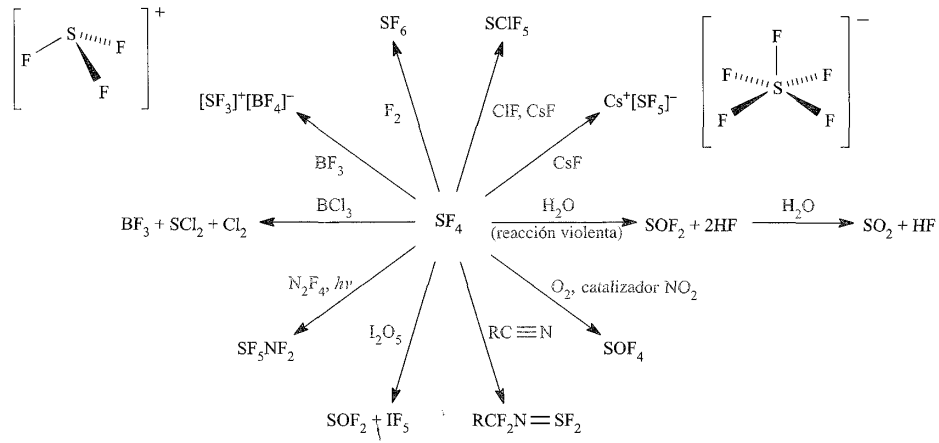
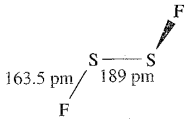
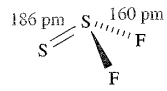


Fig. 15.12 Reacciones seleccionadas del tetrafluoruro de azufre.

muy inestables. El difluoruro de diazufre existe como dos isómeros; S_2F_2 (**15.24**) y $F_2S=S$ (**15.25**); el S_2F_2 (preparado a partir de AgF y S a 398 K) isomeriza con facilidad a $F_2S=S$. La estructura del S_2F_2 es como la del O_2F_2, con un ángulo diedro interno de 88°. Las distancias de enlace S–S en ambos isómeros son muy cortas (compárese con ≈206 pm para un enlace sencillo S–S) e implican un carácter de enlace múltiple. Para S_2F_2, las contribuciones de estructuras de resonancia análogas a las mostradas para O_2F_2 son, por tanto, importantes. Los dos isómeros son inestables con respecto a la desproporcionación en SF_4 y S y son muy reactivos, atacando el vidrio y siendo hidrolizados rápidamente por agua y álcali (por ejemplo, Ecuación 15.51).



(15.24)



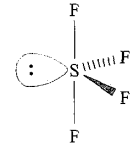
(15.25)

$$2S = SF_2 + 2[OH]^- + H_2O \rightarrow \tfrac{1}{4}S_8 + [S_2O_3]^{2-} + 4HF \quad (15.51)$$

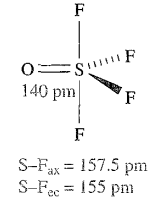
La mejor forma de preparar el tetrafluoruro de azufre, SF_4, es mediante la Reacción 15.52. Está comercialmente disponible y se utiliza como agente de fluoración selectivo, por ejemplo convierte grupos carbonilo en grupos CF_2 sin destruir ninguna instauración en la molécula. Se muestran reacciones representativas en la Figura 15.12; SF_4 se hidroliza rápidamente y debe manejarse en ausencia de humedad.

$$3SCl_2 + 4NaF \xrightarrow{\text{MeCN, 350 K}} SF_4 + S_2Cl_2 + 4NaCl \quad (15.52)$$

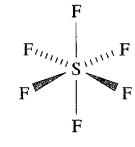
La estructura de SF_4, **15.26**, deriva de una bipirámide trigonal y puede razonarse por la teoría RPECV. Las distancias de enlace $S–F_{ax}$ y $S–F_{ec}$ son bastante diferentes (Tabla 15.5). La oxidación con O_2 en ausencia de un catalizador para formar SOF_4 es lenta. La estructura de SOF_4, **15.27**, está relacionada con la de SF_4, pero las distancias de enlace $S–F_{ax}$ y $S–F_{ec}$ tienen valores más próximos.



(15.26)



(15.27)



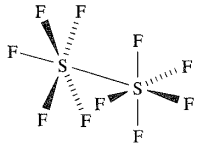
(15.28)

Entre los fluoruros de azufre, el SF_6, **15.28**, destaca por su elevada estabilidad y falta de reactividad química. Puede prepararse quemando S en F_2 y se dispone de él comercialmente siendo ampliamente utilizado como aislante eléctrico. Su falta de reactividad (por ejemplo, no le afectan el vapor de agua a 770 K o álcali fundido) es de origen cinético más que termodinámico. El valor de ΔG_r° para la Reacción 15.53 indica, desde luego, una espontaneidad termodinámica. El enlace en SF_6 se estudió en la

$$SF_6 + 3H_2O \rightarrow SO_3 + 6HF$$
$$\Delta G_r^\circ\ (298\ K) = -221\ kJ\ mol^{-1} \quad (15.53)$$

La preparación de SF_6 a partir de S y F_2 produce pequeñas cantidades de S_2F_{10} y el rendimiento puede optimizarse controlando las condiciones de reacción. Una ruta alternativa es la Reacción 15.54. Propiedades seleccionadas de S_2F_{10} se dan en la Tabla 15.5.

$$2SF_5Cl + H_2 \xrightarrow{h\nu} S_2F_{10} + 2HCl \qquad (15.54)$$



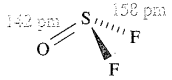
(15.29)

Las moléculas de S_2F_{10} tienen la estructura alternada **15.29**; la distancia de enlace S–S de 221 pm es apreciablemente más larga que la de los enlaces sencillos en el S elemental (206 pm). Se desproporciona al calentar (Ecuación 15.55) y es un oxidante fuerte. Una reacción interesante tiene lugar con NH_3 para dar $N{\equiv}SF_3$ (*véase* estructura **15.62**).

$$S_2F_{10} \xrightarrow{420\ K} SF_4 + SF_6 \qquad (15.55)$$

Se conocen muchos compuestos con grupos SF_5, incluyendo $SClF_5$ y SF_5NF_2 (Figura 15.12). De acuerdo con la fuerza relativa de los enlaces S–Cl y S–F (Tabla 15.2), las reacciones de $SClF_5$ implican normalmente la ruptura del enlace S–Cl (por ejemplo, Reacción 15.56).

$$2SClF_5 + O_2 \xrightarrow{h\nu} F_5SOOSF_5 + Cl_2 \qquad (15.56)$$



(15.30)

El azufre forma varios oxofluoruros y ya se ha mencionado el SOF_4. El fluoruro de tionilo (o fluoruro de sulfinilo),† SOF_2 (**15.30**), es un gas incoloro (pe 229 K), preparado por fluoración de $SOCl_2$ con SbF_3. Reacciona con F_2 para dar SOF_4 y se hidroliza lentamente con agua (*véase* Figura 15.12). La reacción de SOF_2 y $[Me_4N]F$ a 77 K seguida de calentamiento a 298 K produce $[Me_4N][SOF_3]$, primer ejemplo de una sal que contiene $[SOF_3]^-$. El anión se hidroliza rápidamente (Reacción 15.57 seguida de Reacción 15.58 dependiendo de las condiciones) y reacciona con SO_2 para dar SOF_2 y $[SO_2F]^-$.

$$3[SOF_3]^- + H_2O \rightarrow 2[HF_2]^- + [SO_2F]^- + 2SOF_2 \qquad (15.57)$$

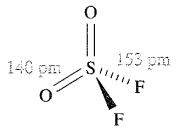
$$4[SO_2F]^- + H_2O \rightarrow 2[HF_2]^- + [S_2O_5]^{2-} + 2SO_2 \qquad (15.58)$$

El fluoruro de sulfurilo (o fluoruro de sulfonilo), SO_2F_2 (**15.31**), es un gas incoloro (pe 218 K) que se prepara según la Reacción 15.59 o 15.60.

$$SO_2Cl_2 + 2NaF \rightarrow SO_2F_2 + 2NaCl \qquad (15.59)$$

$$Ba(SO_3F)_2 \xrightarrow{\Delta} SO_2F_2 + BaSO_4 \qquad (15.60)$$

† Los nombres tionilo o sulfinilo significan la presencia de un grupo SO; sulfonilo o sulfurilo muestran que está presente un grupo SO_2.

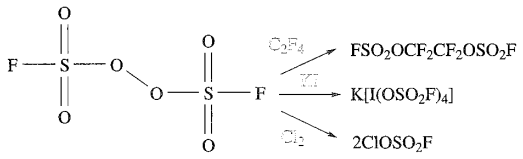


(15.31)

Aunque no se ve afectado por el agua, el SO_2F_2 se hidroliza en disoluciones acuosas concentradas de álcali. Se conocen una serie de fluoruros de sulfurilo, entre ellos FSO_2OSO_2F y FSO_2OOSO_2F. Este último compuesto se prepara por la Reacción 15.61; el ácido fluorosulfónico (*véase*) está relacionado con el intermedio de esta reacción.

$$SO_3 + F_2 \xrightarrow{AgF_2,\ 450\ K} FSO_2OF \xrightarrow{SO_3} FSO_2OOSO_2F \qquad (15.61)$$

La disociación de FSO_2OOSO_2F a 393 K produce el radical paramagnético marrón $FSO_2O^{\cdot}$; una selección de sus reacciones se muestra en el Esquema 15.62.



(15.62)

La reacción de F_2 con ion sulfato da $[FSO_4]^-$ que puede aislarse como la sal de cesio y es un agente oxidante extremadamente fuerte (Ecuación 15.63).

$$[FSO_4]^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons [HSO_4]^- + HF \quad E^\circ \approx +2.5\ V \qquad (15.63)$$

Cloruros y oxocloruros de azufre

La variedad de cloruros y oxocloruros de azufre (que se hidrolizan todos en agua) es mucho más limitada que la de los correspondientes fluoruros y no hay análogos de cloro estables de SF_4, SF_6 y S_2F_{10}. Un ejemplo de un cloruro con estado de oxidación elevado es $SClF_5$, preparado como se muestra en la Figura 15.12.

El dicloruro de diazufre, S_2Cl_2, es un líquido fumante de color naranja (pf 193 K, pe 409 K) que es tóxico y tiene un olor repugnante. Se prepara haciendo pasar Cl_2 a través de S fundido y la cloración adicional da SCl_2 (líquido rojo oscuro, pf 195 K, se descompone a 332 K). Ambos se utilizan industrialmente para la fabricación de $SOCl_2$ (Reacciones 15.64) y S_2Cl_2 para la vulcanización del caucho. El SCl_2 puro es inestable con respecto al Equilibrio 15.65.

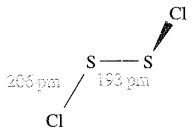
$$\left.\begin{aligned} 2SO_2 + S_2Cl_2 + 3Cl_2 &\rightarrow 4SOCl_2 \\ SO_3 + SCl_2 &\rightarrow SOCl_2 + SO_2 \end{aligned}\right\} \qquad (15.64)$$

$$2SCl_2 \rightleftharpoons S_2Cl_2 + Cl_2 \qquad (15.65)$$

Tabla 15.6 Propiedades seleccionadas de los fluoruros de selenio y teluro.

Propiedad	SeF_4	SeF_6	TeF_4	TeF_6
Aspecto físico y características generales	Líquido incoloro fumante; tóxico; hidrólisis violenta	Sólido blanco a baja temperatura; gas incoloro; tóxico	Sólido incoloro; muy tóxico	Sólido blanco a baja temperatura; gas incoloro; olor repugnante; muy tóxico
Punto de fusión/K	263.5	subl. 226	403	subl. 234
Punto de ebullición/K	375	—	desc. 467	
ΔH_f° (298 K)/kJ mol^{-1}		−1117.0		−1318.0
Distancia de enlace E–F para moléculas en fase gas/pm‡	Se–F_{ax} = 176.5 Se–F_{eq} = 168	169	Te–F_{ax} = 190 Te–F_{eq} = 179	181.5

‡Para otros datos estructurales, *véase* texto.



(15.32)

La estructura de S_2Cl_2, **15.32**, se parece a la de S_2F_2 mientras que SCl_2 es una molécula angular (S–Cl = 201 pm, ∠Cl–S–Cl = 103°). La descomposición de ambos cloruros con agua da una mezcla compleja que contiene S, SO_2, $H_2S_5O_6$ y HCl. La Ecuación 15.17 mostraba el uso del S_2Cl_2 en la formación de un anillo S_n. La condensación de S_2Cl_2 con polisulfanos (Ecuación 15.66) da lugar a clorosulfanos que pueden utilizarse, por ejemplo, en la formación de diferentes anillos de azufre (*véanse* estructuras **15.6** y **15.7**).

$$ClS—SCl + H—(S)_x—H + ClS—SCl \longrightarrow ClS_{x+4}Cl + 2HCl \quad (15.66)$$

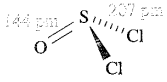
El cloruro de tionilo, $SOCl_2$ (preparado, por ejemplo, por la Reacción 15.64 o 15.67) y el cloruro de sulfurilo, SO_2Cl_2 (preparado por la Reacción 15.68) son líquidos incoloros, fumantes: $SOCl_2$, pe 351 K, SO_2Cl_2, pe 342 K. La facilidad con que se hidrolizan en agua explica su naturaleza fumante, por ejemplo Ecuación 15.69.

$$SO_2 + PCl_5 \rightarrow SOCl_2 + POCl_3 \quad (15.67)$$

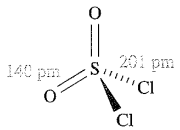
$$SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{\text{carbón activo}} SO_2Cl_2 \quad (15.68)$$

$$SOCl_2 + H_2O \rightarrow SO_2 + 2HCl \quad (15.69)$$

Los parámetros estructurales mostrados para $SOCl_2$, **15.33** y SO_2Cl_2, **15.34** son para las moléculas en fase gas.



(15.33)



(15.34)

Tanto el cloruro de tionilo como el de sulfurilo están disponibles comercialmente. El cloruro de tionilo se utiliza para preparar cloruros de ácido (Ecuación 15.70) y cloruros metálicos anhidros (es decir, elimina agua de cristalización según la Reacción 15.69), mientras que SO_2Cl_2 es un agente de cloración.

$$RCO_2H + SOCl_2 \xrightarrow{\Delta} RC(O)Cl + SO_2 + HCl \quad (15.70)$$

Haluros de selenio y teluro

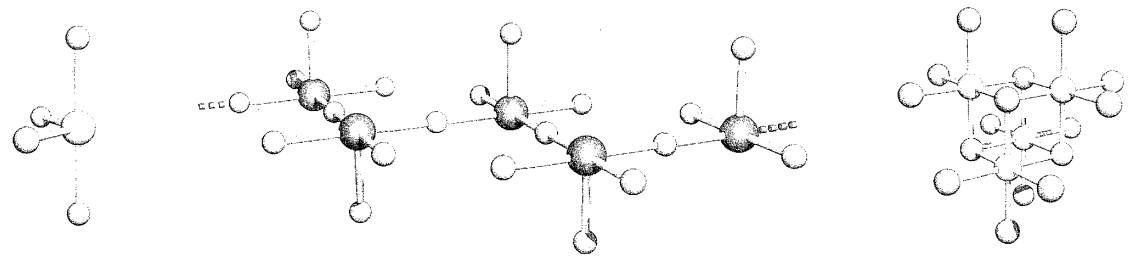
A diferencia de la química del azufre en la que los dihaluros están bien establecidos, el aislamiento de dihaluros de selenio y teluro se ha logrado solo para $SeCl_2$ y $SeBr_2$ (Reacciones 15.71 y 15.72). El dicloruro de selenio es un aceite rojo térmicamente inestable; el $SeBr_2$ es un sólido rojo-marrón.

$$Se + SO_2Cl_2 \xrightarrow{296\ K} SeCl_2 + SO_2 \quad (15.71)$$

$$SeCl_2 + 2Me_3SiBr \xrightarrow{296\ K,\ THF} SeBr_2 + 2Me_3SiCl \quad (15.72)$$

La Tabla 15.6 recoge propiedades seleccionadas de SeF_4, SeF_6, TeF_4 y TeF_6. El tetrafluoruro de selenio es un buen agente de fluoración; es líquido a 298 K y (comparado con SF_4) es relativamente fácil de manejar. Se prepara haciendo reaccionar SeO_2 con SF_4. La combinación de F_2 y Se da SeF_6 que es estable térmicamente y relativamente inerte. Los fluoruros de teluro se preparan de manera análoga, TeF_4 a partir de TeO_2 y SF_4 (o SeF_4) y TeF_6 a partir de los elementos. En fase líquida y fase gas, SeF_4 contiene moléculas discretas (Figura 15.13a) pero en estado sólido hay interacciones intermoleculares significativas. Sin embargo, son considerablemente más débiles que en TeF_4, en el cual la formación de puentes Te–F–Te conduce a una estructura polimérica en el cristal (Figura 15.13b). Los estudios de espectroscopía RMN con flúor-19 de SeF_4 líquido han demostrado que las moléculas son estereoquímicamente no rígidas (*véase*

). La estructura de SeF_6 y TeF_6 es de octaedro regular. El hexafluoruro de teluro se hidroliza en agua a ácido telúrico, H_6TeO_6 y experimenta una serie reacciones de intercambio como la Reacción 15.73. Es también un aceptor de fluoruro, reaccionando con fluoruros de metales alcalinos y $[Me_4N]F$ en condiciones anhidras (Ecuación 15.74).



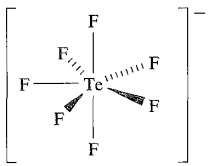
(a) (b) (c)

Fig. 15.13 Fig. 15.13 (a) Estructura del SeF_4 en fase gas y líquida; (b) en estado sólido, TeF_4 consiste en cadenas poliméricas; (c) estructura de la unidad molecular Se_4Cl_{16} presente en la red cristalina de $SeCl_4$. Código de colores: Se, amarillo; Te, azul; F y Cl, verde.

$$TeF_6 + Me_3SiNMe_2 \rightarrow Me_2NTeF_5 + Me_3SiF \quad (15.73)$$

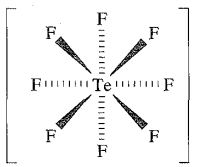
$$\left.\begin{aligned} TeF_6 + [Me_4N]F &\xrightarrow{MeCn,\ 233\ K} [Me_4N][TeF_7] \\ [Me_4N][TeF_7] + [Me_4N]F &\xrightarrow{MeCN,\ 273\ K} [Me_4N]_2[TeF_8] \end{aligned}\right\} \quad (15.74)$$

El ion $[TeF_7]^-$ tiene estructura de bipirámide pentagonal (**15.35**) aunque, en estado sólido, los átomos de F ecuatoriales se desvían ligeramente del plano medio ecuatorial. En $[TeF_8]^{2-}$, **15.36**, los datos de espectroscopía vibracional son consistentes con el hecho de que el centro de Te esté en un ambiente de antiprisma cuadrado.



$Te–F_{ax}$ = 179 pm
$Te–F_{eq}$ = 183-190 pm

(15.35)



(15.36)

A diferencia de S, Se y Te forman tetracloruros estables, preparados por combinación directa de los elementos. Ambos tetracloruros son sólidos ($SeCl_4$, incoloro, se sublima a 469K; $TeCl_4$, amarillo, pf 497K, pe 653 K) que contienen unidades tetraméricas, mostradas en la Figura 15.13c para $SeCl_4$. Los enlaces E–Cl (E = Se o Te) en el núcleo de cubano son apreciablemente más largos que los enlaces E–Cl terminales; por ejemplo Te–Cl = 293 (núcleo) y 231 (terminal) pm. Así, la estructura puede también describirse en términos de iones $[ECl_3]^+$ y Cl^-.

Un *cubano* contiene una disposición cúbica central de átomos (o casi cúbica).

Los cationes $[SeCl_3]^+$ y $[TeCl_3]^+$ también se forman en las reacciones con aceptores de Cl^-, por ejemplo Reacción 15.75.

$$SeCl_4 + AlCl_3 \rightarrow [SeCl_3]^+ + [AlCl_4]^- \quad (15.75)$$

Tanto $SeCl_4$ como $TeCl_4$ se hidrolizan fácilmente en agua pero, con cloruros de metales del grupo 1 en presencia de HCl concentrado, se forman complejos amarillos tales como $K_2[SeCl_6]$ y $K_2[TeCl_6]$. La Reacción 15.76 es una ruta alternativa a $[TeCl_6]^{2-}$, mientras que $[SeCl_6]^{2-}$ se forma al disolver $SeCl_4$ en $SbCl_3$ fundido (Ecuación 15.77).

$$TeCl_4 + 2^tBuNH_2 + 2HCl \rightarrow 2[^tBuNH_3]^+ + [TeCl_6]^{2-} \quad (15.76)$$

$$2SbCl_3 + SeCl_4 \rightleftharpoons 2[SbCl_2]^+ + [SeCl_6]^{2-} \quad (15.77)$$

Los iones $[SeCl_6]^{2-}$ y $[TeCl_6]^{2-}$ poseen normalmente (*véase* a continuación) estructuras de *octaedro regular* (simetría O_h), en lugar de una estructura distorsionada (con un par solitario estereoquímicamente activo) que sería de esperar basándose en la teoría RPECV. Por el contrario, $[SeF_6]^{2-}$ tiene una estructura octaédrica distorsionada. Al pasar de $[SeF_6]^{2-}$ a $[SeCl_6]^{2-}$, el cambio de una estructura octaédrica distorsionada a una regular puede atribuirse a una disminución en la actividad estereoquímica del par solitario al aumentar el impedimento estérico de los ligandos. La misma tendencia se observa al pasar de $[BrF_6]^-$ (octaédrica regular) a $[IF_6]^-$ (octaédrica distorsionada) al aumentar el tamaño del átomo central y aliviar así la congestión estérica.† No obstante, una advertencia: en *estado sólido*, el ion contrario puede influenciar la estructura del anión. Por ejemplo, en $[H_3N(CH_2)_3NH_3][TeCl_6]$ el ion $[TeCl_6]^{2-}$ tiene simetría aproximadamente C_{2v} y en $[^tBuNH_3]_2[TeBr_6]$ el ion $[TeBr_6]^{2-}$ tiene simetría aproximadamente C_{3v}. Para los aniones octaédricos, puede desarrollarse un esquema de orbitales moleculares (Figura 15.14) que utiliza solo los orbitales de la capa de valencia 4*p* (Se) o 5*p* (Te). Combinados con seis orbitales 3*p* del Cl, esto conduce a siete OM ocupados en $[ECl_6]^{2-}$ (E = Se, Te) de los cuales cuatro tienen carácter enlazante, dos no enlazante y uno antienlazante. El número neto de OM enlazantes es por tanto, tres y el orden de enlace E–Cl neto es 0.5.

† Para una discusión más completa sobre estas ideas, *véase*: R. J. Gillespie and P. L. A. Popelier (2001) *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, Oxford University Press, Oxford, Capítulo 9.

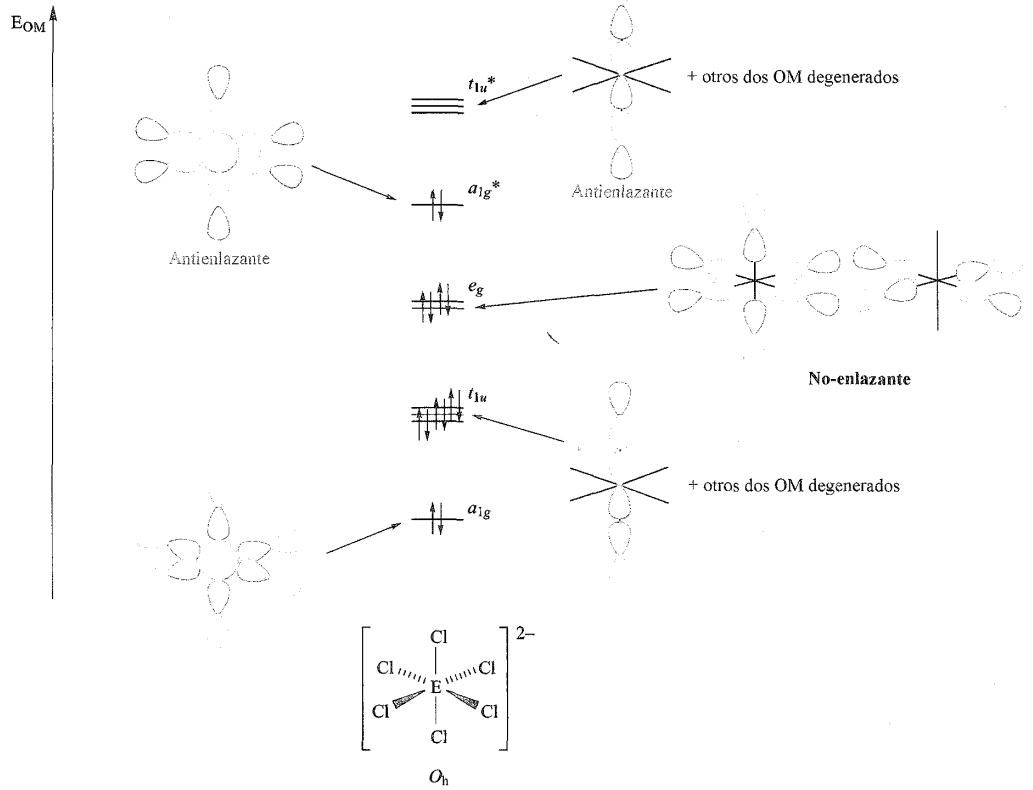
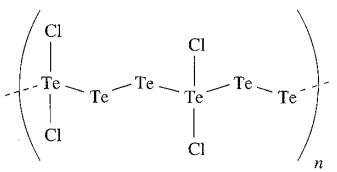


Fig. 15.14 Diagrama OM para $[ECl_6]^{2-}$ octaédrico (E = Se o Te) utilizando un conjunto de orbitales de valencia 4*s* y 4*p* para Se o 5*s* y 5*p* para Te. Estos orbitales se solapan con los orbitales 3*p* del Cl. El diagrama puede obtenerse a partir del correspondiente a SF_6 descrito en las Figuras 4.27 y 4.28.

El teluro forma una serie de subhaluros, por ejemplo Te_3Cl_2 y Te_2Cl, cuyas estructuras pueden relacionarse con las cadenas helicoidales del Te elemental. Cuando el Te se oxida a Te_3Cl_2, tiene lugar la oxidación de uno de cada tres átomos de Te para dar el polímero **15.37**.

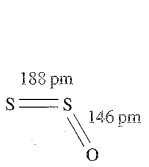


(15.37)

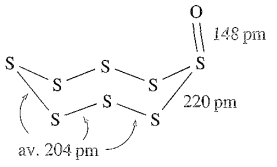
15.8 Óxidos

Óxidos de azufre

Los óxidos de azufre más importantes son SO_2 y SO_3 pero también hay varios óxidos inestables. Entre ellos, S_2O (**15.38**) y S_8O (**15.39**), preparados por las Reacciones 15.78 y 15.79; los óxidos S_nO ($n = 6 - 10$) pueden prepararse por la Reacción 15.80 en la que se da como ejemplo el S_8O.



(15.38)



(15.39)

$$SOCl_2 + Ag_2S \xrightarrow{430\ K} S_2O + 2AgCl \qquad (15.78)$$

$$HS_7H + SOCl_2 \rightarrow S_8O + 2HCl \qquad (15.79)$$

$$S_8 \xrightarrow{CF_3C(O)OOH} S_8O \qquad (15.80)$$

El dióxido de azufre se fabrica a gran escala quemando azufre (el proceso más importante) o H_2S, por tostación de menas de sulfuro (por ejemplo, Ecuación 15.81) o por reducción de $CaSO_4$ (Ecuación 15.82). En la actualidad se utilizan procesos de desulfuración para limitar las emisiones de SO_2 (*véase*) y reducir la lluvia ácida (*véase*). En el laboratorio el

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 15.5 Contribución del SO_2 a la lluvia ácida

A pesar de haber sido reconocidos ya en la década de 1870, los problemas medioambientales asociados con la «lluvia ácida» saltan a primera plana en la década de 1960 con el declive de las reservas de pescado en los lagos de Europa y Norteamérica. Dos de los principales contribuyentes a la lluvia ácida son SO_2 y NO_x. (En la **Sección 26.7** veremos el uso de convertidores catalíticos para combatir la contaminación debida a los óxidos de nitrógeno, NO_x.) Aunque las emisiones de SO_2 tienen su origen en fuentes naturales tales como erupciones volcánicas, las fuentes artificiales aportan $\approx$90% del azufre a la atmósfera. Los combustibles fósiles, como el carbón contienen $\approx$2-3% de azufre y la combustión produce SO_2 y el gas se libera cuando las menas de sulfuro metálico se tuestan en la producción de metales como Co, Ni, Cu (**Ecuación 21.6**) y Zn. Una vez liberado, el SO_2 se disuelve en el vapor de agua atmosférico formando H_2SO_3 y H_2SO_4. La formación del ácido puede llevar varios días y supone reacciones con muchas etapas cuyo resultado es:

$$2SO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$$

Cuando la lluvia ácida cae a la superficie de la Tierra, los contaminantes pueden haber viajado grandes distancias desde sus fuentes industriales de manera que, por ejemplo, el viento predominante en Europa puede llevar SO_2 del Reino Unido, Francia y Alemania a Escandinavia.

Los efectos de la lluvia ácida pueden ser devastadores. El pH de lagos y arroyos baja, aunque la composición del lecho de roca es importante y en algunos casos proporciona un efecto tampón natural. Un segundo efecto es que la lluvia ácida que penetra en el lecho de roca puede reaccionar con minerales de aluminosilicato o puede filtrar iones metálicos pesados del lecho; al pasar la lluvia ácida a través del lecho de roca y de los cauces de agua, lleva consigo los metales contaminantes. Las aguas acidificadas y contaminadas no solo matan los peces sino que afectan también a la cadena alimenticia. La lluvia ácida que cae en el suelo puede ser neutralizada si el suelo es alcalino, pero de lo contrario la disminución del pH y la filtración de nutrientes de las plantas tienen efectos devastadores en la vegetación. Los efectos de la lluvia ácida en algunos materiales de construcción los tenemos alrededor: las gárgolas desmoronadas en iglesias antiguas son un triste recordatorio de la contaminación por lluvia ácida.

La legislación internacional para reducir las emisiones ácidas de gas está en funcionamiento desde la década de 1980 y estudios medioambientales recientes indican algo de mejora en el estado de los arroyos y lagos de Europa occidental y Norteamérica. Queda, sin embargo, mucho por hacer.

Para información relacionada: véase **Cuadro 11.2**: Procesos de desulfuración para limitar las emisiones de SO_2; **Cuadro 15.6:** Emisiones volcánicas.

Bibliografía adicional

T. Loerting, R. T. Kroemer and K. R. Liedl (2000) *Chemical Communications*, p. 999–«Sobre las hidrataciones competitivas de dióxido de azufre y trióxido de azufre en nuestra atmósfera».

J. L. Stoddard *et al.* (1999) *Nature*, vol. 401, p. 575–«Tendencias regionales en la recuperación acuática de la acidificación en Norteamérica y Europa».

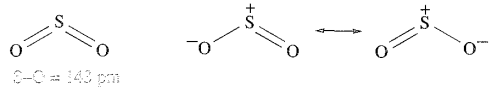
SO_2 puede prepararse, por ejemplo, por la Reacción 15.83 y está disponible comercialmente en balas. En la Tabla 15.7 se dan propiedades seleccionadas del SO_2.

$$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \qquad (15.81)$$

$$CaSO_4 + C \longrightarrow CaO + SO_2 + CO \qquad (15.82)$$

$$Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow SO_2 + 2NaCl + H_2O \qquad (15.83)$$

A 298 K, el SO_2 es un líquido y un buen disolvente (*véase*). El dióxido de azufre tiene una estructura molecular (**15.40**).



(15.40)

El dióxido de azufre reacciona con O_2 (*véase* a continuación), F_2 y Cl_2 (Ecuación 15.84). También reacciona con los fluoruros

Propiedades físicas seleccionadas de SO_2 y SO_3.

Propiedad	SO_2	SO_3
Aspecto físico y características generales	Gas incoloro, denso; olor acre	Sólido blanco volátil o líquido
Punto de fusión/K	198	290
Punto de ebullición/K	263	318
ΔH°_{vap} (pe)/kJ mol^{-1}	24.9	40.7
ΔH°_f (298 K)/kJ mol^{-1}	−296.8 (SO_2, g)	−441.0 (SO_3, l)
Momento dipolar/D	1.63	0
Distancia de enlace S–O/pm‡	143	142
∠O–S–O/grados‡	119.5	120

‡ Parámetros en fase gas; para SO_3, los datos se refieren al monómero.

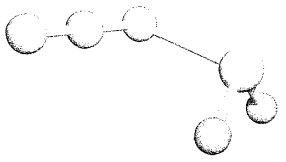


Fig. 15.15 Estructura del anión azidosulfito, $[SO_2N_3]^-$, determinada por difracción de rayos X a 173 K para la sal de Cs^+ [K. O. Christe *et al.* (2002) *Inorg. Chem.*, vol. 41, p. 4275]. Código de colores: N, azul; S, amarillo; O, rojo.

de los metales alcalinos más pesados para dar fluorosulfitos metálicos (Ecuación 15.85) y con CsN_3 para dar la sal de Cs^+ de $[SO_2N_3]^-$ (Figura 15.15).

$$SO_2 + X_2 \rightarrow SO_2X_2 \qquad (X = F, Cl) \qquad (15.84)$$

$$SO_2 + MF \xrightarrow{250\ K} M^+[SO_2F]^- \qquad (M = K, Rb, Cs) \qquad (15.85)$$

En disolución acuosa, se convierte solo en pequeña medida en ácido sulfuroso; las disoluciones acuosas de H_2SO_3 contienen cantidades apreciables de SO_2 disuelto (*véanse*). El dióxido de azufre es un reductor débil en disolución ácida y ligeramente más fuerte en medio básico (Ecuaciones 15.86 y 15.87).

$$[SO_4]^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$$
$$E^\circ = +0.17\ V \qquad (15.86)$$

$$[SO_4]^{2-}(aq) + H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons [SO_3]^{2-}(aq) + 2[OH]^-(aq)$$
$$E^\circ_{[OH^-]=1} = -0.93\ V \qquad (15.87)$$

Así, las disoluciones acuosas de SO_2 se oxidan a sulfato con muchos oxidantes (por ejemplo, I_2, $[MnO_4]^-$, $[Cr_2O_7]^{2-}$ y Fe^{3+} en disoluciones ácidas). Sin embargo, si la concentración de H^+ es muy elevada, $[SO_4]^{2-}$ puede reducirse a SO_2 como, por ejemplo, en la Reacción 15.88; la dependencia de E con $[H^+]$ se detalló en la .

$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + CuSO_4 + 2H_2O \qquad (15.88)$$

En presencia de HCl concentrado, el propio SO_2 actúa como oxidante; en la Reacción 15.89, el Fe(III) producido se compleja después con el Cl^-.

$$\left.\begin{aligned} SO_2 + 4H^+ + 4Fe^{2+} &\rightarrow S + 4Fe^{3+} + 2H_2O \\ Fe^{3+} + 4Cl^- &\rightarrow [FeCl_4]^- \end{aligned}\right\} \qquad (15.89)$$

La oxidación del SO_2 con O_2 atmosférico (Ecuación 15.90) es muy lenta, pero está catalizada por V_2O_5 (*véase*). Ésta es la primera etapa del *proceso de contacto* para la fabricación del ácido sulfúrico; las condiciones de operación son cruciales ya que el Equilibrio 15.90 se desplaza hacia la izquierda al aumentar la temperatura, aunque el rendimiento puede incrementarse algo utilizando una elevada presión de aire. En la práctica, el proceso industrial catalítico opera a $\approx$750 K y logra factores de conversión >98%.

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 \qquad \Delta H^\circ_r = -96\ kJ\ por\ mol\ de\ SO_2 \qquad (15.90)$$

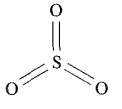
Ejercicio de autoevaluación

Para el equilibrio:

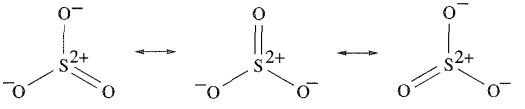
$$SO_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$$

los valores de ln$K$ son 9.04 y −1.20 a 1073 y 1573 K respectivamente. Determinar ΔG° a cada una de estas temperaturas y comentar la importancia de los datos respecto a la aplicación de este equilibrio a la primera etapa de la fabricación de H_2SO_4.
[*Respuesta* ΔG° (1073 K) = −71.7 kJ mol^{-1}; ΔG° (1573 K) = +13.7 kJ mol^{-1}]

En la fabricación de ácido sulfúrico, el SO_3 gas se elimina de la mezcla de reacción pasando H_2SO_4 concentrado, en el cual se disuelve para formar *oleum* (*véase*). La absorción en agua para dar directamente H_2SO_4 no es una opción viable; el SO_3 reacciona vigorosamente y de manera muy exotérmica con H_2O, formando una densa neblina. En pequeña escala, SO_3 puede prepararse calentando oleum.

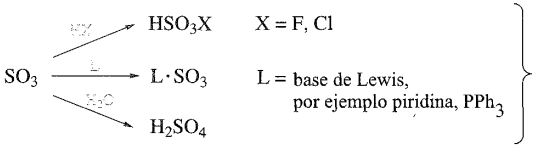


(15.41)



(15.42)

La Tabla 15.7 muestra algunas propiedades físicas del SO_3. En fase gas, es una mezcla de equilibrio de monómero (moléculas planas, **15.41**) y trímero. Las estructuras de resonancia **15.42** son consistentes con tres enlaces S–O equivalentes y el átomo de S con un octeto de electrones. El SO_3 sólido es polimórfico y todas las formas contienen tetraedros SO_4 que comparten dos átomos de oxígeno. La condensación del vapor a baja temperatura lleva a γ-SO_3 que contiene trímeros (Figura 15.16a); los cristales de γ-SO_3 tienen apariencia de hielo. En presencia de trazas de agua, se forman cristales blancos de β-SO_3; el β-SO_3 consiste en cadenas poliméricas (Figura 15.16b), así como el α-SO_3, en el cual las cadenas están dispuestas en capas en la red en estado sólido. Las diferencias en las propiedades termodinámicas de los diferentes polimorfos son muy pequeñas, aunque de hecho reaccionan con agua con diferente velocidad. El trióxido de azufre es muy reactivo y se dan reacciones representativas en el Esquema 15.91.



(15.91)

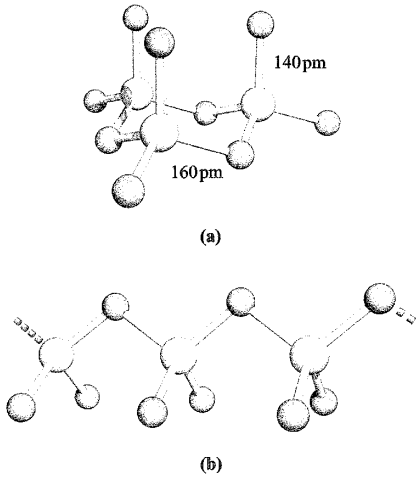
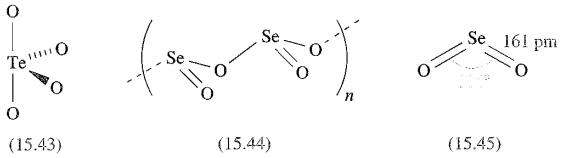


Fig. 15.16 Estructura en estado sólido de los polimorfos del trióxido de azufre que contienen unidades tetraédricas SO_4: (a) γ-SO_3 consiste en unidades triméricas y (b) α- y β-SO_3 contienen cadenas poliméricas. Código de colores: S, amarillo; O, rojo.

Óxidos de selenio y teluro

Los dióxidos de selenio y teluro son sólidos blancos obtenidos por combinación directa de los elementos. El polimorfo de TeO_2 así formado es α-TeO_2, mientras que β-TeO_2 se encuentra en estado natural en el mineral *telurita*. Ambas formas de TeO_2 contienen unidades estructurales **15.43** que están conectadas por átomos de O compartidos en una red tridimensional en el α-TeO_2 y en una estructura laminar en la forma β. La estructura de SeO_2 consiste en cadenas (**15.44**) en las cuales los centros de Se están en un ambiente piramidal trigonal. Mientras que el SeO_2 se sublima a 588 K, el TeO_2 es un sólido no volátil (pf 1006 K). En fase gas, SeO_2 es un monoméro con estructura **15.45**. La tendencia en la estructura de los dióxidos de S, Se y Te y sus propiedades asociadas (por ejemplo, pf, volatilidad) reflejan el aumento en el carácter metálico al bajar en el grupo 16.



(15.43) (15.44) (15.45)

El dióxido de selenio es muy tóxico y se disuelve fácilmente en agua para dar ácido selenioso, H_2SeO_3. Se reduce fácilmente, por ejemplo con hidrazina, y se utiliza como agente oxidante en reacciones orgánicas. La forma α del TeO_2 es moderadamente soluble en agua dando H_2TeO_3, pero es soluble en HCl y álcali acuoso. Como SeO_2, TeO_2 es un buen oxidante. Como SO_2, SeO_2 y TeO_2 reaccionan con KF (*véase* [illegible]). En $K[SeO_2F]$ sólido, puentes de fluoruro débiles unen los iones $[SeO_2F]^-$ en cadenas. Por el contrario, el análogo de teluro contiene aniones triméricos (Estructura **15.46**, *véase* [illegible]). El trióxido de selenio es un sólido blanco higroscópico. Es difícil de preparar, siendo inestable termodinámicamente con respecto a SeO_2 y O_2 (ΔH_f° (298 K): $SeO_2 = -225$; $SeO_3 = -184$ kJ mol^{-1}). Puede prepararse por reacción de SO_3 con K_2SeO_4 (una sal del ácido selénico). El

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 15.6 Emisiones volcánicas

La erupción de un volcán va acompañada de emisiones de vapor de agua (>70% de los gases volcánicos), CO_2 y SO_2 además de niveles menores de CO, vapor de azufre y Cl_2. El dióxido de carbono contribuye al efecto «invernadero» y se ha estimado que las erupciones volcánicas producen $\approx$112 millones de toneladas de CO_2 al año. Los niveles de CO_2 en la estela de un volcán pueden seguirse por espectroscopía IR. Las emisiones de dióxido de azufre son especialmente dañinas para el medio ambiente ya que tienen como resultado la formación de lluvia ácida. Los aerosoles de ácido sulfúrico persisten como suspensiones en la atmósfera durante periodos de tiempo largos después de una erupción. La erupción del Monte Santa Helena ocurrió en mayo de 1980. Hacia el final de la erupción, el nivel de SO_2 en la estela del volcán era $\approx$2800 toneladas al día y se midió una velocidad de emisión de $\approx$1600 toneladas al día en julio de 1980. Las emisiones de SO_2 (que disminuyeron al pasar el tiempo después de la erupción principal) continuaron durante más de dos años, siendo potenciadas periódicamente por actividad volcánica adicional.

Discusiones relacionadas: *véase* **Cuadro 11.2**; **Cuadro 13.8**; **Cuadro 15.5**.

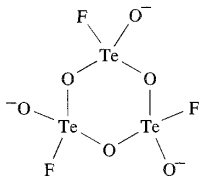
Bibliografía adicional

T. Casadevall, W. Rose, T. Gerlach, L. P. Greenland, J. Ewert, R. Wunderman and R. Symonds (1983) *Science*, vol. 221, p. 1383 – «Emisiones de gases y erupciones del Monte Santa Helena durante el año 1982».

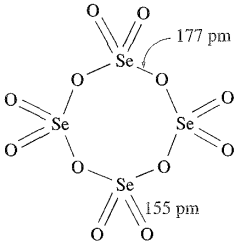
L. L. Malinconico, Jr (1979) *Nature*, vol. 278, p. 43 – «Fluctuaciones en la emisión de SO_2 en erupciones recientes del Etna».

R. B. Symonds, T. M. Gerlach and M. H. Reed (2001) *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. 108, p. 303 – «Lavado del gas del magma: consecuencias en el seguimiento de volcanes».

trióxido de selenio se descompone a 438 K, es soluble en agua y es un oxidante más fuerte que el SO_3. En estado sólido, están presentes los tetrámeros (**15.47**).



(15.46)



(15.47)

El trióxido de teluro (la forma α) se forma por deshidratación de ácido telúrico (Ecuación 15.92). Es un sólido naranja insoluble en agua pero que se disuelve en álcali acuoso y es un agente oxidante muy potente. Al calentarlo por encima de 670 K, el TeO_3 se descompone en TeO_2 y O_2. La estructura en estado sólido de TeO_3 es una red tridimensional en la cual cada centro de Te(VI) está en posición octaédrica y conectado por átomos de O puente.

$$H_6TeO_6 \rightarrow TeO_3 + 3H_2O \qquad (15.92)$$

Ejemplo resuelto 15.4 Óxidos de selenio y teluro y sus derivados

El diagrama 15.46 muestra una representación de la estructura de $[Te_3O_6F_3]^{3-}$. El ambiente de coordinación del átomo de Te *no* es tetraédrico. Razonar esta observación.

Aplicar la teoría RPECV a la estructura **15.46**:

Te está en el grupo 16 y tiene seis electrones de valencia.

La formación de los enlaces Te–F y tres enlaces Te–O (terminal y dos átomos de O puente) añade cuatro electrones más a la capa de valencia de Te.

En $[Te_3O_6F_3]^{3-}$, cada centro de Te está rodeado por cinco pares de electrones, de los cuales uno es un par solitario.

Según la teoría RPECV, es de esperar un ambiente de coordinación bipiramidal trigonal.

Ejercicios de autoevaluación

1. Dibujar una estructura de resonancia para Se_4O_{12} (15.47) que sea consistente con la retención de un octeto de electrones por el selenio.
[*Pista*: *véase* estructura 15.42]

2. Explicar qué significa la frase: «TeO_2 es dimórfico».

3. SeO_2 es soluble en NaOH acuoso. Sugerir qué especies se forman en disolución y escribir ecuaciones para su formación.
[*Respuesta* $[SeO_3]^{2-}$ y $[HSeO_3]^-$]

4. «TeO_2 es anfótero». Explicar qué significa esta afirmación.
[*Respuesta véase* Sección 6.8]

15.9 Oxoácidos y sus sales

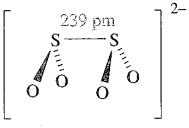
Como introducción a los oxoácidos, señalaremos las siguientes generalidades:

- la química de los oxoácidos del azufre se asemeja al complicado sistema del fósforo;
- hay analogías estructurales entre sulfatos y fosfatos, aunque se conocen menos sulfatos condensados;
- los procesos redox que implican oxoaniones de azufre a menudo son lentos y los datos termodinámicos solo no dan una representación muy buena de su química (compárense situaciones similares para oxoaniones de nitrógeno y fósforo);
- selenio y teluro tienen una química de oxoácidos relativamente sencilla.

La estructura y los valores de pK_a para oxoácidos importantes del azufre se dan en la Tabla 15.8.

Ácido ditionoso, $H_2S_2O_4$

Aunque se muestra la estructura del ácido ditionoso en la Tabla 15.8, solo se conocen sus sales, que son agentes reductores potentes. El ditionito se prepara por reducción de sulfito en disolución acuosa (Ecuación 15.93) con amalgama de Zn o Na y posee la estructura eclipsada **15.48**.



(15.48)

$$2[SO_3]^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 4[OH]^- + [S_2O_4]^{2-}$$
$$E^\circ = -1.12\ V \qquad (15.93)$$

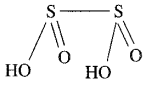
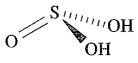
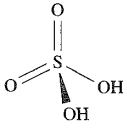
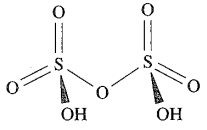
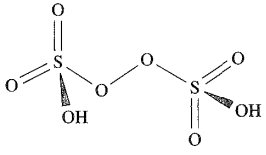
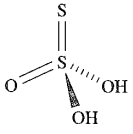
El enlace S–S muy largo en $[S_2O_4]^{2-}$ (compárese $r_{cov}(S) = 103$ pm) demuestra que es particularmente débil lo que está de acuerdo con la observación de que el ^{35}S experimenta un rápido intercambio entre $[S_2O_4]^{2-}$ y SO_2 en disolución neutra o ácida. Se ha demostrado por espectroscopía ESR (*véase* final de la) la presencia del anión radical $[SO_2]^-$ en disoluciones de $Na_2S_2O_4$. En disolución acuosa, $[S_2O_4]^{2-}$ se oxida con el aire pero, en ausencia de aire, experimenta la Reacción 15.94.

$$2[S_2O_4]^{2-} + H_2O \rightarrow [S_2O_3]^{2-} + 2[HSO_3]^- \qquad (15.94)$$

Ácidos sulfuroso y disulfuroso, H_2SO_3 y $H_2S_2O_5$

Ni el «ácido sulfuroso» (*véase también*) ni el «ácido disulfuroso» han sido aislados como ácidos libres. Las sales que contienen el ion sulfito, $[SO_3]^{2-}$, son bien conocidas (por ejemplo, Na_2SO_3 y K_2SO_3 están disponibles comercialmente) y son reductores bastante buenos (Ecuación 15.87). Entre las aplicaciones de los sulfitos están las de ser buenos conservantes, por ejemplo aditivos en vinos (*véase*). El ion $[SO_3]^{2-}$ tiene estructura de pirámide trigonal con enlace deslocalizado

Oxoácidos seleccionados del azufre.[‡]

Fórmula	Nombre (nombre sistemático IUPAC, nomenclatura ácida)	Estructura*	Valores de pK_a (298 K)
$H_2S_2O_4$	Ácido ditionoso (ácido tetraoxodisulfúrico)		$pK_a(1) = 0.35$; $pK_a(2) = 2.45$
H_2SO_3	Ácido sulfuroso** (ácido trioxodisulfúrico)		$pK_a(1) = 1.82$; $pK_a(2) = 6.92$
H_2SO_4	Ácido sulfúrico (ácido tetraoxosulfúrico)		$pK_a(2) = 1.92$
$H_2S_2O_7$	Ácido disulfúrico (ácido μ-oxo-hexaoxodisulfúrico)		$pK_a(1) = 3.1$
$H_2S_2O_8$	Ácido peroxodisulfúrico (ácido μ-peroxo-hexaoxodisulfúrico)		
$H_2S_2O_3$	Ácido tiosulfúrico (ácido trioxotiosulfúrico)		$pK_a(1) = 0.6$; $pK_a(2) = 1.74$

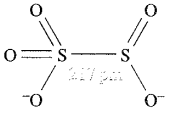
[‡] Se han incluido en esta tabla nombres utilizados comúnmente; para nombres sistemáticos y comentarios sobre los usos de los nombres tradicionales, *véase*: *IUPAC: Nomenclature of Inorganic Chemistry* (*Recommendations 1990*), ed. G. J. Leigh, Blackwell Scientific Publications, Oxford.
* *Véase* texto; no todos los ácidos pueden ser aislados.
** *Véase* texto para los comentarios sobre la estructura de la base conjugada.

(S–O = 151 pm; ∠O–S–O = 106°). Hay pruebas por datos de espectroscopía ^{17}O-RMN de que la protonación de $[SO_3]^{2-}$ tiene lugar para dar una mezcla de isómeros como se muestra en el Equilibrio 15.95.

$$[H{-}OSO_2]^- \rightleftharpoons [H{-}SO_3]^- \qquad (15.95)$$

Aunque el ion $[HSO_3]^-$ existe en disolución y pueden aislarse sales como $NaHSO_3$ (utilizado como agente blanqueador), la evaporación de una disolución de $NaHSO_3$ saturada con SO_2 da como resultado la formación de $Na_2S_2O_5$ (Ecuación 15.96).

$$2[HSO_3]^- \rightleftharpoons H_2O + [S_2O_5]^{2-} \qquad (15.96)$$



(15.49)

El ion $[S_2O_5]^{2-}$ es el único anión derivado del ácido disulfuroso conocido y posee la estructura **15.49** con un enlace S–S largo, débil.

Ácido ditiónico, $H_2S_2O_6$

El ácido ditiónico es otro oxoácido de azufre que solo se conoce en disolución acuosa (en la cual se comporta como un ácido fuerte) o en forma de sales que contienen el ion ditionato, $[S_2O_6]^{2-}$. Dichas sales pueden aislarse como sólidos cristalinos

APLICACIONES

Cuadro 15.7 SO_2 y sulfitos en el vino

Durante el proceso de fermentación en la fabricación del vino, se añade SO_2 o $K_2S_2O_5$ al prensado inicial del vino para matar los microorganismos cuya presencia estropea el vino. El SO_2 molecular solo se utiliza en la producción de vino a gran escala, mientras que $K_2S_2O_5$ es el aditivo común en la producción a pequeña escala. En disolución ácida, $[S_2O_5]^{2-}$ experimenta las siguientes reacciones:

$$[S_2O_5]^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2[HSO_3]^-$$
$$[HSO_3]^- + H^+ \rightleftharpoons SO_2 + H_2O$$

El sistema de equilibrio global para el SO_2 acuoso es:

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + [HSO_3]^- \rightleftharpoons 2H^+ + [SO_3]^{2-}$$

(Estos equilibrios se estudian más a fondo con las Ecuaciones 6.18-6.20.) La posición del equilibrio depende del pH; para el proceso de fermentación, el pH está en el rango 2.9-3.6. Solo el SO_2 *molecular* es activo frente a los microorganismos.

La primera etapa de fermentación (es decir, levadura) va seguida de una etapa de fermentación bacteriana (fermentación maloláctica) en la cual el ácido málico se convierte en ácido láctico. Después de esta fase, se añade SO_2 para estabilizar el vino frente a la oxidación. Si se añade SO_2 demasiado pronto, se destruyen las bacterias que facilitan la fermentación maloláctica. Esta fermentación normalmente solo tiene importancia en la producción de vino tinto.

La adición de SO_2 a los vinos blancos o tintos se maneja de forma distinta. Los vinos tintos contienen pigmentos de antocianinas que reaccionan con $[HSO_3]^-$ o $[SO_3]^{2-}$ lo que resulta en una pérdida parcial de la coloración roja. Está claro que hay que evitar la adición de SO_2 al vino tinto debe ser controlada cuidadosamente. Por otra parte, a los vinos blancos debe añadirse una cantidad apreciablemente mayor de SO_2. El vino tinto, por lo tanto, no está tan bien protegido por el SO_2 frente a la oxidación y descomposición por los microorganismos como el vino blanco y es esencial asegurar que el azúcar y el ácido málico (alimento para los microbios) se eliminan del vino tinto antes de embotellarlo. El vino tinto posee de hecho un contenido más elevado de fenoles que el vino blanco y actúa como un antioxidante intrínseco.

Los vinos fabricados en EEUU llevan en la etiqueta «*contiene sulfitos*». Algunas personas son alérgicas a los sulfitos y un posible sustituto para el SO_2 es la enzima lisozima. La lisozima ataca a las bacterias lácticas y se utiliza en la fabricación del queso. Sin embargo, no es capaz de actuar como antioxidante. Una posible solución (no adoptada todavía por la industria del vino) sería organizar una ofensiva combinada: añadir lisozima y un nivel reducido de SO_2.

y la Figura 15.17a muestra la presencia de un enlace largo S–S; el anión posee una conformación alternada en estado sólido. El ion ditionato puede prepararse por oxidación controlada de $[SO_3]^{2-}$ (Ecuaciones 15.97 y 15.98), pero *no* por reducción de $[SO_4]^{2-}$ (Ecuación 15.99). El $[S_2O_6]^{2-}$ puede aislarse como la sal soluble BaS_2O_6, que se convierte con facilidad en sales de otros cationes.

$$[S_2O_6]^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2SO_3 \quad E^\circ = +0.56\ V \qquad (15.97)$$

$$MnO_2 + 2[SO_3]^{2-} + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + [S_2O_6]^{2-} + 2H_2O \qquad (15.98)$$

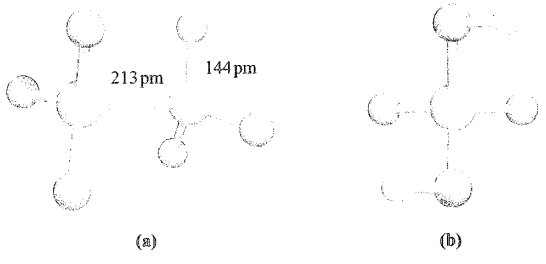


Figura 15.17 (a) Estructura de $[S_2O_6]^{2-}$ mostrando la conformación alternada; a partir de la sal $[Zn\{H_2NNHC(O)Me\}_3][S_2O_6]\cdot 2.5H_2O$ [I. A. Krol *et al.* (1981) *Koord. Khim.*, vol. 7, p. 800]; (b) estructura C_2 del H_2SO_4 en fase gas. Código de colores: S, amarillo; O, rojo; H, blanco.

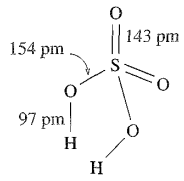
$$2[SO_4]^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons [S_2O_6]^{2-} + 2H_2O \quad E^\circ = -0.22\ V \qquad (15.99)$$

El ion $[S_2O_6]^{2-}$ no se oxida o reduce fácilmente, pero en disolución ácida se descompone lentamente según la Ecuación 15.100, de acuerdo con la existencia de un enlace S–S débil.

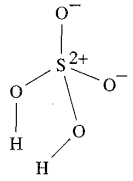
$$[S_2O_6]^{2-} \rightarrow SO_2 + [SO_4]^{2-} \qquad (15.100)$$

Ácido sulfúrico, H_2SO_4

El ácido sulfúrico es, con diferencia, el oxoácido más importante del azufre y se fabrica en una escala enorme por el *proceso de contacto*. Las primeras etapas de este proceso (conversión del SO_2 en SO_3 y formación de oleum) se describieron en la Sección 15.8; el oleum se diluye finalmente en agua para dar H_2SO_4. El H_2SO_4 puro es un líquido incoloro con una viscosidad elevada causada por un extenso enlace de hidrógeno intermolecular. Su autoionización y uso como disolvente no acuoso se describieron en la Sección 8.8 y las propiedades seleccionadas se dieron en la Tabla 8.6. Las moléculas de H_2SO_4 en fase gas tienen simetría C_2 (Figura 15.17b) con distancias de enlace S–O que reflejan dos tipos diferentes de enlace S–O. El diagrama **15.50** muestra una estructura hipervalente para el H_2SO_4 y **15.51** da un esquema de enlace en el cual el átomo de S cumple la regla del octeto (consúltese la discusión sobre el enlace en la Sección 15.3). En el ion sulfato, las cuatro distancias de enlace S–O son iguales (149 pm) por la deslocalización de carga y en $[HSO_4]^-$, la distancia de enlace S–OH es 156 pm y los enlaces S–O restantes son de la misma longitud (147 pm).



(15.50)



(15.51)

En disolución acuosa, el H_2SO_4 actúa como un ácido fuerte (Ecuación 15.101) pero el ion $[HSO_4]^-$ es un ácido bastante débil (Ecuación 15.102 y Tabla 15.8). Dos series de sales se forman y pueden ser aisladas, por ejemplo $KHSO_4$ y K_2SO_4.

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow [H_3O]^+ + [HSO_4]^- \quad (15.101)$$

$$[HSO_4]^- + H_2O \rightleftharpoons [H_3O]^+ + [SO_4]^{2-} \quad (15.102)$$

El H_2SO_4 acuoso *diluido* (normalmente 2 M) neutraliza las bases (por ejemplo, Ecuación 15.103) y reacciona con metales electropositivos, desprendiendo H_2 y con carbonatos metálicos (Ecuación 15.104).

$$H_2SO_4(aq) + 2KOH(aq) \rightarrow K_2SO_4(aq) + 2H_2O(l) \quad (15.103)$$

$$H_2SO_4(aq) + CuCO_3(s) \rightarrow CuSO_4(aq) + H_2O(l) + CO_2(g) \quad (15.104)$$

Las aplicaciones comerciales de los sulfatos son numerosas, por ejemplo $(NH_4)_2SO_4$ como fertilizante, $CuSO_4$ en fungicidas, $MgSO_4$ como laxante y $CaSO_4$ hidratado (*véanse* y); los usos del H_2SO_4 se incluyeron en la Figura 15.3.

El H_2SO_4 concentrado es un buen agente oxidante (por ejemplo, Reacción 15.88) y un agente deshidratante potente (*véase*); su reacción con HNO_3 es importante en nitraciones orgánicas (Ecuación 15.105).

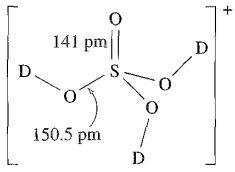
$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow [NO_2]^+ + [H_3O]^+ + 2[HSO_4]^- \quad (15.105)$$

Aunque HF/SbF_5 es un superácido, los intentos para utilizarlo en la protonación de H_2SO_4 puro están afectados por el hecho de que el ácido sulfúrico puro experimenta la Reacción 15.106 en pequeña medida. La presencia de los iones $[H_3O]^+$ en el sistema HF/SbF_5 impide la conversión completa de H_2SO_4 en $[H_3SO_4]^+$.

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons [H_3O]^+ + [HS_2O_7]^- \quad (15.106)$$

Un método ingenioso de preparar una sal de $[H_3SO_4]^+$ es utilizar la Reacción 15.107 que está dirigida termodinámicamente por el elevado término de entalpía del enlace Si–F en Me_3SiF (*véase*). En la estructura en estado sólido de $[D_3SO_4]^+[SbF_6]^-$ (preparado utilizando DF en lugar de HF), el catión tiene la estructura **15.52** y hay interacciones O–D···F extensas entre cationes y aniones.

$$(Me_3SiO)_2SO_2 + 3HF + SbF_5 \xrightarrow{\text{HF líquido}} [H_3SO_4]^+[SbF_6]^- + 2Me_3SiF \quad (15.107)$$



(15.52)

Ejemplo resuelto 15.5 Protonación del ácido sulfúrico

La reacción de HF/SbF_5 con H_2SO_4 no tiene como resultado la protonación completa del ácido sulfúrico por la presencia de los iones $[H_3O]^+$. (a) Explicar el origen de los iones $[H_3O]^+$ y (b) explicar cómo interfiere $[H_3O]^+$ con los intentos para utilizar HF/SbF_5 en la protonación de H_2SO_4.

(a) El ácido sulfúrico puro experimenta un proceso de autoionización. El más importante es:

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons [H_3SO_4]^+ + [HSO_4]^-$$

y también ocurre el siguiente proceso de deshidratación:

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons [H_3O]^+ + [HS_2O_7]^-$$

Las constantes de equilibrio para estos procesos son 2.7×10^{-4} y 5.1×10^{-5} respectivamente (*véanse* y).

(b) El equilibrio para el sistema superácido en ausencia de H_2SO_4 puro es:

$$2HF + SbF_5 \rightleftharpoons [H_2F]^+ + [SbF_6]^-$$

$[H_2F]^+$ es un ácido más fuerte que H_2SO_4 y, en teoría, el siguiente equilibrio debería estar desplazado hacia la derecha:

$$H_2SO_4 + [H_2F]^+ \rightleftharpoons [H_3SO_4]^+ + HF$$

Sin embargo, se establece un equilibrio de competición que tiene su origen en el proceso de autoionización del H_2SO_4 descrito en el apartado (a):

$$HF + SbF_5 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons [H_3O]^+ + [SbF_6]^- + H_2S_2O_7$$

Como el H_2O es una base más fuerte que el H_2SO_4, está favorecida la protonación del H_2O frente a la del H_2SO_4.

Ejercicios de autoevaluación

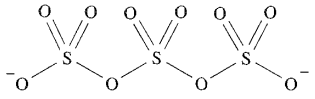
1. ¿Qué pruebas hay de la existencia de $[H_3SO_4]^+$ en ácido sulfúrico puro? [*Respuesta véase* Sección 8.8]
2. La preparación de $[D_3SO_4]^+$ requiere el uso de DF. Sugerir un método para preparar DF. [*Respuesta véase* Ecuación 16.1]
3. La metodología de la Reacción 15.107 se ha utilizado para protonar H_2O_2 y H_2CO_3. Escribir ecuaciones para estas reacciones y sugerir estructuras para estos ácidos protonados. [*Respuesta véase* R. Minkwitz *et al.* (1998, 1999) *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 37, p. 1681; vol. 38, p. 714]

Ácidos fluoro- y clorosulfónico, HSO_3F y HSO_3Cl

Los ácidos fluoro- y clorosulfónico, HSO_3F y HSO_3Cl, se obtienen como se muestra en la Reacción 15.91 y su estructura está relacionada con la del H_2SO_4 en la que un grupo OH está reemplazado por F o Cl. Ambos son líquidos incoloros a 298 K, y despiden gases en el aire húmedo; HSO_3Cl reacciona con explosión en el agua. Se dispone de ellos comercialmente; HSO_3F tiene amplias aplicaciones en sistemas *superácidos* (*véase*) y como agente de fluoración, mientras que HSO_3Cl se utiliza como agente de clorosulfonación.

Polioxoácidos con unidades S–O–S

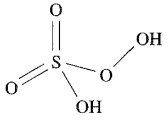
Aunque las sales de K^+ de los ácidos polisulfúricos $HO_3S(OSO_2)_nOSO_3H$ (n = 2, 3, 5, 6) se han obtenido por reacción de SO_3 con K_2SO_4, los ácidos libres no pueden aislarse. Los ácidos disulfúrico y trisulfúrico están presentes en el oleum, es decir, cuando el SO_3 está disuelto en H_2SO_4 concentrado. La sal $[NO_2]_2[S_3O_{10}]$ también ha sido preparada y caracterizada estructuralmente. La estructura **15.53** muestra $[S_3O_{10}]^{2-}$ como representativo de este grupo de polioxoaniones.



(15.53)

Ácidos peroxosulfúricos, $H_2S_2O_8$ y H_2SO_5

La reacción entre H_2O_2 anhidra y fría y ácido clorosulfónico da ácido peroxomonosulfúrico, H_2SO_5 y ácido peroxodisulfúrico, $H_2S_2O_8$ (Esquema 15.108). La conversión de $H_2S_2O_8$ (Tabla 15.8) en H_2SO_5 (**15.54**) ocurre por hidrólisis controlada.



(15.54)

$$\left.\begin{aligned} H_2O_2 &\xrightarrow[-HCl]{ClSO_3H} H_2SO_5 \xrightarrow[-HCl]{ClSO_3H} H_2S_2O_8 \\ H_2S_2O_8 + H_2O &\xrightarrow{273\ K} H_2SO_5 + H_2SO_4 \end{aligned}\right\} \quad (15.108)$$

Ambos ácidos son sólidos cristalinos a 298 K. Se conocen pocas sales de H_2SO_5, pero las de $H_2S_2O_8$ se preparan fácilmente por oxidación anódica de los correspondientes sulfatos en disolución ácida a baja temperatura y elevada densidad de corriente. Los peroxodisulfatos son agentes oxidantes fuertes (Ecuación 15.109) y las oxidaciones con frecuencia están catalizadas por Ag^+, formándose especies Ag(II) como intermedios. En disolución ácida, $[S_2O_8]^{2-}$ oxida Mn^{2+} a $[MnO_4]^-$ y Cr^{3+} a $[Cr_2O_7]^{2-}$.

$$[S_2O_8]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2[SO_4]^{2-} \qquad E^\circ = +2.01\ V \qquad (15.109)$$

El ácido peroxodisulfúrico huele a ozono y cuando se calienta $K_2S_2O_8$ se produce una mezcla de O_2 y O_3.

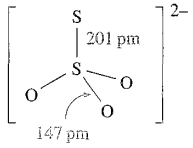
Ácido tiosulfúrico, $H_2S_2O_3$ y politionatos

El ácido tiosulfúrico puede prepararse en condiciones *anhidras* por la Reacción 15.110 o por tratamiento de tiosulfato de plomo (PbS_2O_3) con H_2S o tiosulfato de sodio con HCl. El ácido libre es muy inestable, descomponiendo a 243 K o en contacto con el agua.

$$H_2S + HSO_3Cl \xrightarrow{\text{temperatura baja}} H_2S_2O_3 + HCl \qquad (15.110)$$

La Tabla 15.8 muestra una representación de la estructura del ácido tiosulfúrico, pero las condiciones de la Reacción 15.110 pueden sugerir la protonación en el azufre, es decir, $(HO)(HS)SO_2$. Los tiosulfatos son mucho más importantes que el ácido; la cristalización de la disolución acuosa de la Reacción 15.111 da $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

$$Na_2SO_3 + S \xrightarrow{\text{en disolución acuosa}} Na_2S_2O_3 \qquad (15.111)$$



(15.55)

El ion tiosulfato, **15.55**, es un agente de complejación muy bueno para Ag^+ y $Na_2S_2O_3$ se utiliza en fotografía para eliminar AgBr sin reaccionar de la película fotográfica expuesta (Ecuación 15.112 y). En el ion complejo $[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$, cada ion tiosulfato se coordina al Ag^+ a través de un átomo de azufre dador.

$$AgBr + 3Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_5[Ag(S_2O_3)_3] + NaBr \qquad (15.112)$$

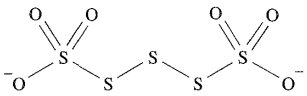
La mayor parte de los agentes oxidantes (incluyendo Cl_2 y Br_2) oxidan lentamente $[S_2O_3]^{2-}$ a $[SO_4]^{2-}$ y $Na_2S_2O_3$ se utiliza para eliminar el exceso de Cl_2 en procesos de blanqueo. Por el contrario, el I_2 oxida rápidamente $[S_2O_3]^{2-}$ a tetrationato; la Reacción 15.113 es de gran importancia en el análisis volumétrico.

$$\left.\begin{aligned} 2[S_2O_3]^{2-} + I_2 &\rightarrow [S_4O_6]^{2-} + 2I^- \\ [S_4O_6]^{2-} + 2e^- &\rightleftharpoons 2[S_2O_3]^{2-} \qquad E^\circ = +0.08\ V \\ I_2 + 2e^- &\rightleftharpoons 2I^- \qquad E^\circ = +0.54\ V \end{aligned}\right\} \quad (15.113)$$

Los politionatos contienen iones del tipo $[S_nO_6]^{2-}$ y pueden prepararse por reacciones de condensación como las del Esquema 15.114, pero algunos iones pueden obtenerse por rutas específicas. Los iones politionato son similares estructuralmente y tienen dos grupos $\{SO_3\}^-$ conectados por una cadena de azufre (**15.56** muestra $[S_5O_6]^{2-}$); las estructuras en estado sólido para varias sales muestran que las conformaciones de la cadena son variables. En disolución acuosa, los politionatos descomponen lentamente a H_2SO_4, SO_2 y azufre.

$$\left.\begin{aligned} SCl_2 + 2[HSO_3]^- &\rightarrow [S_3O_6]^{2-} + 2HCl \\ S_2Cl_2 + 2[HSO_3]^- &\rightarrow [S_4O_6]^{2-} + 2HCl \end{aligned}\right\} \quad (15.114)$$

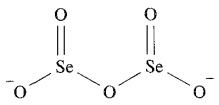
Se conocen algunos compuestos en los que los átomos de S del politionato están sustituidos por Se o Te, por ejemplo $Ba[Se(SSO_3)_2]$ y $Ba[Te(SSO_3)_2]$. Es significativo que Se y Te *no puedan* reemplazar a los átomos de S terminales, probablemente porque en los estados de oxidación más altos, son oxidantes demasiado potentes y atacan lo que queda de la cadena.



(15.56)

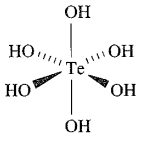
Oxoácidos de selenio y teluro

El ácido selenioso, H_2SeO_3, puede cristalizarse a partir de disoluciones acuosas de SeO_2 y da lugar a dos series de sales que contienen los iones $[HSeO_3]^-$ y $[SeO_3]^{2-}$. En disolución acuosa, se comporta como un ácido débil: $pK_a(1) \approx 2.46$, $pK_a(2) \approx 7.31$. El calentamiento de $[HSeO_3]^-$ genera diselenitos que contienen el ion **15.57**. El ácido teluroso, H_2TeO_3, no es tan estable como H_2SeO_3 y se prepara normalmente en disolución acuosa en la que actúa como un ácido débil: $pK_a(1) \approx 2.48$, $pK_a(2) \approx 7.70$. La mayor parte de las sales de telurito contienen el ion $[TeO_3]^{2-}$.



(15.57)

La oxidación de H_2SeO_3 con H_2O_2 acuosa al 30%, da ácido selénico, H_2SeO_4, que puede cristalizarse de la disolución. En algunos aspectos se parece al H_2SO_4, estando totalmente disociado en disolución acuosa con respecto a la pérdida del primer protón. Para la segunda etapa, $pK_a = 1.92$. Es un oxidante más fuerte que el H_2SO_4, por ejemplo desprende Cl_2 a partir de HCl concentrado. La reacción en estado sólido entre Na_2SeO_4 y Na_2O (2 : 1 equivalentes molares) conduce a $Na_6Se_2O_9$. Resulta más útil escribir esta fórmula como $Na_{12}(SeO_6)(SeO_4)_3$, mostrando la presencia del ion $[SeO_6]^{6-}$ octaédrico que está estabilizado en la red cristalina por interacción con ocho iones Na^+. El ion $[SeO_5]^{4-}$ ha sido establecido en Li_4SeO_5 y Na_4SeO_5. La fórmula, H_6TeO_6 o $Te(OH)_6$, y las propiedades del ácido telúrico contrastan con las del ácido selénico. En el sólido, hay moléculas octaédricas (**15.58**) y en disolución se comporta como un ácido débil: $pK_a(1) = 7.68$, $pK_a(2) = 11.29$. Sales típicas incluyen las que contienen $[Te(O)(OH)_5]^-$ y $[Te(O)_2(OH)_4]^{2-}$; la presencia del ion $[TeO_4]^{2-}$ ha sido confirmada en la estructura en estado sólido de $Rb_6[TeO_5][TeO_4]$.



(15.58)

15.10 Compuestos de azufre y selenio con nitrógeno

Compuestos de azufre-nitrógeno

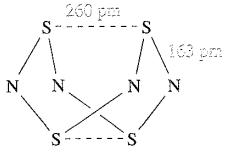
La química de azufre-nitrógeno es un área que ha experimentado avances importantes en las últimas décadas, en parte debido a la conductividad del polímero $(SN)_x$. La discusión siguiente es necesariamente selectiva y al final del capítulo se proporcionan descripciones más detalladas. Probablemente el compuesto de azufre-nitrógeno mejor conocido es el tetranitruro de tetraazufre, S_4N_4. Tradicionalmente se ha obtenido utilizando la Reacción 15.115, pero un método más adecuado es la Reacción 15.116. El tetranitruro de tetraazufre es un sólido naranja diamagnético (pf 451 K) que explota al calentarlo o golpearlo; las muestras puras son muy sensibles. Se hidroliza lentamente en agua (en la cual es insoluble) y rápidamente en álcali caliente (Ecuación 15.117).

$$6S_2Cl_2 + 16NH_3 \xrightarrow{CCl_4,\ 320\ K} S_4N_4 + 12NH_4Cl + S_8 \qquad (15.115)$$

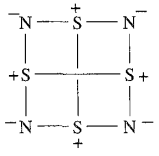
$$2\{(Me_3Si)_2N\}_2S + 2SCl_2 + 2SO_2Cl_2 \rightarrow S_4N_4 + 8Me_3SiCl + 2SO_2 \qquad (15.116)$$

$$S_4N_4 + 6[OH]^- + 3H_2O \rightarrow [S_2O_3]^{2-} + 2[SO_3]^{2-} + 4NH_3 \qquad (15.117)$$

La estructura del S_4N_4, **15.59**, es un ciclo en forma de cuna en el cual pares de átomos de S se acercan el uno al otro por débiles distancias de enlace (comparado con $[S_8]^{2+}$, Figura 15.7). Las distancias de enlace S–N en S_4N_4 indican enlace deslocalizado con contribuciones π (compárense las distancias S–N de 163 pm con la suma de los radios covalentes de S y N de 178 pm). La transferencia de carga del S al N tiene lugar dando enlaces polares $S^{\delta+}$–$N^{\delta-}$. La Figura 15.60 muestra la estructura de resonancia para S_4N_4 que pone de manifiesto las interacciones de enlace S–S a través de la jaula.



(15.59)



(15.60)

La Figura 15.18 da reacciones seleccionadas de S_4N_4; algunas conducen a productos que contienen anillos S–N en los cuales se pierden las interacciones de S_4N_4 a través de la jaula. La reducción (en el N) da tetraimida de tetraazufre, $S_4N_4H_4$, que tiene un anillo en forma de corona con longitudes de enlace S–N iguales. La tetraimida de tetraazufre es uno de los varios compuestos en los cuales los átomos de S en S_8 están sustituidos formalmente por grupos NH con retención de la conformación corona; S_7NH, $S_6N_2H_2$, $S_5N_3H_3$ (junto con S_4N_4 y S_8) se obtienen

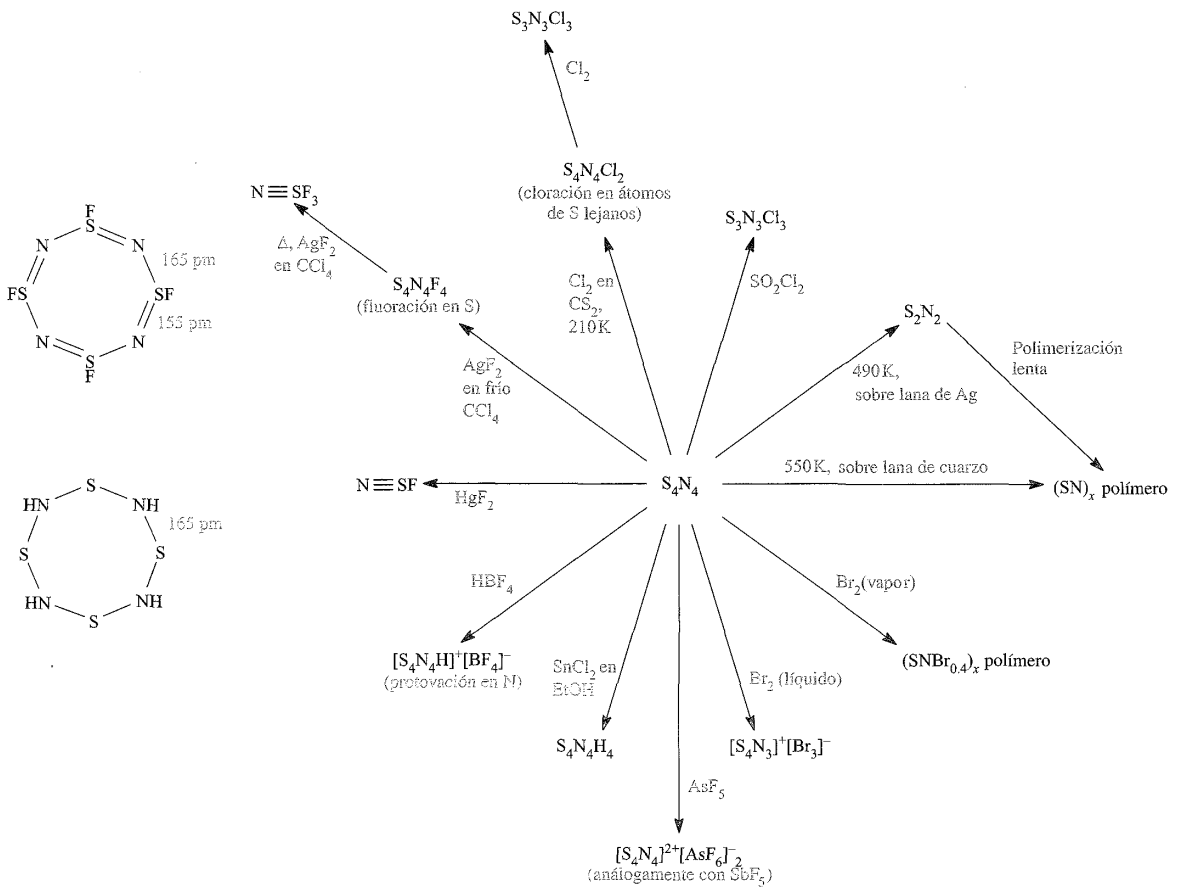
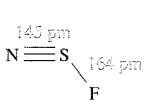
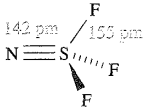


Fig. 15.18 Reacciones seleccionadas de S_4N_4; los ciclos de $S_4N_4H_4$ y $S_4N_4F_4$ no son planos.

todos tratando S_2Cl_2 con NH_3. No se conocen miembros de esta familia con grupos NH adyacentes en el anillo.

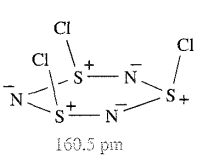


(15.61)

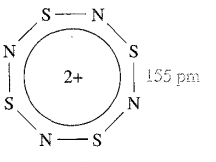


(15.62)

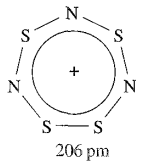
La halogenación de S_4N_4 (en el S) puede degradar el anillo dependiendo de X_2 o de las condiciones (Figura 15.18). El anillo de $S_4N_4F_4$ tiene una conformación arrugada bastante diferente a la de $S_4N_4H_4$. La fluoración de S_4N_4 en condiciones adecuadas (Figura 15.18) da fluoruro de tiazilo, NSF, **15.61** o trifluoruro de tiazilo, NSF_3, **15.62**, que contienen enlaces triples S≡N (*véase* al final del capítulo). Ambos son gases acres a temperatura ambiente, y el NSF trimeriza lentamente a $S_3N_3F_3$; hay que señalar que $S_4N_4F_4$ no se prepara a partir del monómero. Las estructuras de $S_3N_3Cl_3$ (**15.63**) y $S_3N_3F_3$ son similares. Los anillos exhiben solo un ligero doblamiento y las distancias de enlace S–N son iguales en $S_3N_3Cl_3$ y aproximadamente iguales en el análogo de flúor. La oxidación de S_4N_4 con AsF_5 o SbF_5 da $[S_4N_4][EF_6]_2$ (E = As o Sb) que contienen $[S_4N_4]^{2+}$. Éste tiene la estructura plana **15.64** en muchas de sus sales, pero $[S_4N_4]^{2+}$ puede adoptar también una estructura plana con distancias de enlace alternas, o una conformación arrugada. El catión $[S_4N_3]^+$ (preparado como se muestra en la Figura 15.18) tiene la estructura plana **15.65** con enlace deslocalizado.



(15.63)

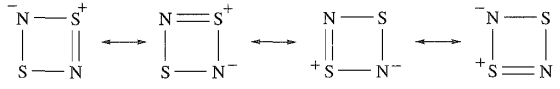


(15.64)

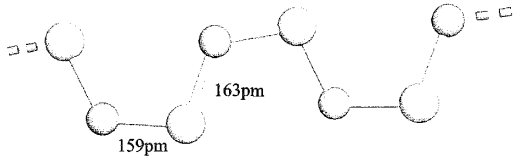


(15.65)

La jaula S_4N_4 puede degradarse a S_2N_2 (Figura 15.18) que es isoelectrónico de $[S_4]^{2+}$ (*véase*); S_2N_2 es plano con enlace deslocalizado (S–N = 165 pm) y las estructuras de resonancia se muestran en **15.66**. A temperatura ambiente, se convierte en el polímero fibroso $(SN)_x$, de color amarillo dorado brillante, que puede prepararse también a partir de S_4N_4. El polímero se descompone con explosión a 520 K, pero puede sublimar *a vacío* a ≈410 K. Es un material sorprendente, tiene enlace covalente pero muestra propiedades metálicas: un pseudometal unidimensional. Tiene una conductancia eléctrica aproximadamente un cuarto de la del mercurio en la dirección de las cadenas del polímero y a 0.3 K se vuelve superconductor. Sin embargo, la naturaleza explosiva de S_4N_4 y S_2N_2 limita la producción comercial de $(SN)_x$, y desarrollar nuevas rutas a $(SN)_x$ o polímeros relacionados son objetivos de investigaciones en curso. En estado sólido, los datos de difracción de rayos X indican que las longitudes de enlace S–N en $(SN)_x$ alternan (159 y 163 pm) pero todavía no se dispone de datos muy precisos; las distancias entre las cadenas más cercanas son contactos S-S no enlazantes de 350 pm. La estructura **15.67** da una representación de la cadena del polímero y puede considerarse que la conductividad surge de los electrones desapareados del azufre que ocupan una banda de conducción semillena (*véase*).



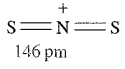
(15.66)



Código de colores: S, amarillo; N, azul

(15.67)

Las reacciones de S_7NH con $SbCl_5$ en SO_2 líquido o $S_3N_3Cl_3$ con $SbCl_5$ y azufre en $SOCl_2$ conducen a la formación de la sal $[NS_2][SbCl_6]$ que contiene el ion $[NS_2]^+$ (**15.68**) isoelectrónico (en términos de electrones de valencia) de $[NO_2]^+$ (*véase*).

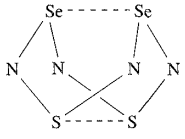


(15.68)

Tetranitruro de tetraselenio

Entre los compuestos formados por Se y N, mencionaremos solo los análogos de Se del S_4N_4. El tetranitruro de selenio, Se_4N_4, puede prepararse haciendo reaccionar $SeCl_4$ con $\{(Me_3Si)_2N\}_2Se$. Forma cristales naranja higroscópicos y es muy explosivo. La estructura de Se_4N_4 es como la de S_4N_4 (**15.59**) con longitudes de enlace Se–N de 180 pm y separaciones Se···Se a través de la jaula de 276 pm (compárese con $r_{cov}(Se)$ = 117 pm). La reactividad de Se_4N_4 no ha sido tan investigada como la de S_4N_4. La Reacción 15.118 es una adaptación de la síntesis de Se_4N_4 y conduce al isómero 1,5 del $Se_2S_2N_4$ (**15.69**). En la estructura en estado sólido, los átomos de S y Se están desordenados (*véase*), lo que hace difícil decir si la muestra cristalina es $Se_2S_2N_4$ o una disolución sólida de S_4N_4 y Se_4N_4. Los datos de espectrometría de masas son consistentes con la presencia de $Se_2S_2N_4$ y la aparición de una sola señal en el espectro ^{14}N- RMN confirma el isómero 1,5 más que el 1,3.

$$2\{(Me_3Si)_2N\}_2S + 2SeCl_4 \rightarrow Se_2S_2N_4 + 8Me_3SiCl \quad (15.118)$$



(15.69)

15.11 Química en disolución acuosa de azufre, selenio y teluro

Como vimos anteriormente en este capítulo, las reacciones redox entre compuestos de S en diferentes estados de oxidación son a menudo lentas y los valores de E° para las semirreacciones se obtienen siempre a partir de información termoquímica o se estiman basándose en la química observada. Los datos de la Figura 15.19 ilustran las propiedades redox relativas de algunas especies de S, Se y Te. Los puntos a señalar son:

- el mayor poder oxidante de selenato o telurato que de sulfato;

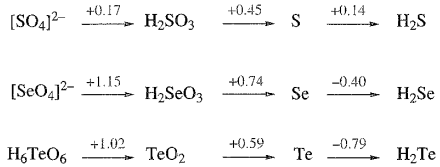


Fig. 15.19 Diagramas de potencial para azufre, selenio y teluro a pH = 0.

- la similitud entre el poder oxidante de sulfato, selenito y telurito;
- la inestabilidad en disolución acuosa de H_2Se y H_2Te.

Además, hay poca diferencia de energía entre las especies con diferente estado de oxidación del azufre, hecho que sin duda está relacionado con la complicada química de los oxoácidos y oxoaniones del azufre. Ya se han visto algunos aspectos de la química en disolución acuosa de los elementos del grupo 16:

- ionización de los hidruros (Secciones 6.5 y 15.5);
- formación de sulfuros metálicos (Sección 15.6);
- formación de iones polisulfuro, por ejemplo $[S_5]^{2-}$ (Ecuación 15.41);
- oxoácidos y sus sales (Sección 15.9);
- poder oxidante de $[S_2O_8]^{2-}$ (Ecuación 15.109).

No hay química de cationes en disolución acuosa para los elementos del grupo 16. La coordinación a iones metálicos de oxoaniones como $[SO_4]^{2-}$ y $[S_2O_3]^{2-}$ es bien conocida (por ejemplo, *véase* Ecuación 15.112).

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ☐ anular
- ☐ interacción transanular
- ☐ cubano

Bibliografía adicional

Simetría y teoría de grupos

N. N. Greenwood and A. Earnshaw (1997) *Chemistry of the Elements*, 2nd edn, Butterworth-Heinemann, Oxford – Los Capítulos 14-16 cubren los calcógenos con detalle.

D. T. Sawyer (1994) «Oxígeno: química inorgánica» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 6, p. 2947.

A. F. Wells (1984) *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn, Clarendon Press, Oxford – Los Capítulos 11-17 cubren la estructura de muchos compuestos de elementos del grupo 16.

J. D. Woollins (1994) «Azufre: química inorgánica» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 7, p. 3954.

Compuestos de azufre-nitrógeno

N. N. Greenwood and A. Earnshaw (1997) *Chemistry of the Elemets*, 2nd edn, Butterworth-Heinemann, Oxford, pp. 721-746.

S. Parsons and J. Passmore (1994) *Accounts of Chemical Research*, vol. 27, p. 101 – «Ciclos, radicales y metales sintéticos: química de $[SNS]^+$».

J. M. Rawson and J. J. Longridge (1997) *Chemical Society Reviews*, vol. 26, p. 53 – «Cadenas de azufre-nitrógeno: comportamiento racional e irracional».

Temas especiales

J. Beck (1994) *Angewandte Chemie, International Edition in English*, vol. 33, p. 163 – «Nuevas formas y funciones del teluro: de policationes a telururos de haluro metálico».

P. Kelly (1997) *Chemistry in Britain*, vol. 33, no. 4, p. 25 – «El ángel del infierno: breve historia del azufre».

D. Stirling (2000) *The Sulfur Problem: Cleaning Up Industrial Feedstocks*, Royal Society of Chemistry, Cambridge.

R. P. Wayne (2000) *Chemistry of Atmospheres*, Oxford University Press, Oxford.

Problemas

15.1 (a) Escribir, por orden, los nombres y símbolos de los elementos del grupo 16; comprobar la respuesta en la primera página de este capítulo. (b) Dar una notación *general* que muestre la configuración electrónica en el estado fundamental para cada elemento.

15.2 La formación de ^{210}Po a partir de ^{209}Bi se describe en la Sección 15.1. Escribir una ecuación que represente esta reacción nuclear.

15.3 Escribir semirreacciones para mostrar las reacciones implicadas en la electrólisis de álcali acuoso.

15.4 Considerando las reacciones $8E(g) \rightarrow 4E_2(g)$ y $8E(g) \rightarrow E_8(g)$ para E = O y E = S, demostrar que la formación de moléculas diatómicas está favorecida para el oxígeno, mientras que la formación de ciclos lo está para el azufre.
[Datos: *véase* .]

15.5 (a) Utilizar los valores de E° para las Reacciones 15.31 y 15.32 para demostrar que H_2O_2 es termodinámicamente inestable con respecto a la descomposición en H_2O y O_2. (b) H_2O_2 «de 20 volúmenes» se denomina así porque 1 volumen de la disolución desprende 20 volúmenes de O_2 gas, en CN, cuando se descompone. Si los volúmenes se miden a 273 K y 1 bar de presión, ¿cuál es la concentración de la disolución expresada en gramos de H_2O_2 por dm^3?

15.6 Sugerir productos para las reacciones siguientes; datos necesarios: *véase* . (a) H_2O_2 y Ce^{4+} en disolución ácida; (b) H_2O_2 e I^- en disolución ácida.

15.7 El peróxido de hidrógeno oxida $Mn(OH)_2$ a MnO_2. (a) Escribir una ecuación para esta reacción. (b) ¿Qué reacción secundaria tendrá lugar?

15.8 Predecir la estructura de (a) H_2Se; (b) $[H_3S]^+$; (c) SO_2; (d) SF_4; (e) SF_6; (f) S_2F_2.

15.9 (a) Explicar por qué la reacción de SF_4 con BF_3 da $[SF_3]^+$, mientras que la reacción con CsF da $Cs[SF_5]$. (b) Sugerir como podría reaccionar SF_4 con un ácido carboxílico, RCO_2H.

15.10 Discutir la tendencia en (a) la longitud de enlace O-O en O_2 (121 pm), $[O_2]^+$ (112 pm), H_2O_2 (147.5 pm), $[O_2]^{2-}$ (149 pm) y O_2F_2 (122 pm) y (b) la distancia de enlace S–S en S_6 (206 pm), S_2 (189 pm), $[S_4]^{2+}$ (198 pm), H_2S_2 (206 pm), S_2F_2 (189 pm), S_2F_{10} (221 pm) y S_2Cl_2 (193 pm). [Datos: $r_{cov}(S) = 103$ pm.]

15.11 Comentar los siguientes valores de momento dipolar en fase gas: SeF_6, 0 D; SeF_4, 1.78 D; SF_4, 0.64 D; SCl_2, 0.36 D; $SOCl_2$, 1.45 D; SO_2Cl_2, 1.81 D.

15.12 El espectro ^{125}Te-RMN del $[Me_4N][TeF_7]$ (298 K en MeCN) consiste en un octuplete binomial ($J = 2876$ Hz) mientras que el espectro ^{19}F-RMN exhibe un singlete con dos dobletes (superpuestos en el singlete) de muy baja intensidad ($J = 2876$ y 2385 Hz, respectivamente). Razonar estas observaciones. [Datos: *véase* ; ^{19}F, 100%, $I = \frac{1}{2}$.]

15.13 En las siguientes series de compuestos o iones, identificar los que son isoelectrónicos (con respecto a los electrones de valencia) y los que son también isoestructurales: (a) $[SiO_4]^{4-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[SO_4]^{2-}$; (b) CO_2, SiO_2, SO_2, TeO_2, $[NO_2]^+$; (c) SO_3, $[PO_3]^-$, SeO_3; (d) $[P_4O_{12}]^{4-}$, Se_4O_{12}, $[Si_4O_{12}]^{8-}$.

15.14 (a) Dibujar la estructura de SO_3 y $[SO_3]^{2-}$ y razonar la diferencia entre ellas. (b) Esbozar las propiedades de las disoluciones acuosas de SO_2 y discutir las especies que pueden derivarse de ellas.

15.15 (a) Dibujar la estructura de S_7NH, $S_6N_2H_2$, $S_5N_3H_3$ y $S_4N_4H_4$, poniendo de manifiesto la isomería en los casos que proceda. (Ignorar la estructura de isómeros hipotéticos con dos o más grupos NH adyacentes.) (b) Dar una breve explicación de la preparación y reactividad del S_4N_4 dando la estructura de los productos formados en las reacciones descritas.

15.16 Discutir la interpretación de cada una de las siguientes observaciones.
(a) Cuando se calienta Cu metálico con H_2SO_4 concentrado, además de $CuSO_4$ y SO_2, se forma CuS.
(b) El ion $[TeF_5]^-$ es piramidal cuadrado.
(c) El nitrato de plata da un precipitado blanco con tiosulfato de sodio acuoso; el precipitado se disuelve en un exceso de $[S_2O_3]^{2-}$. Si el precipitado se calienta con agua, se vuelve negro y el líquido sobrenadante da un precipitado blanco con $Ba(NO_3)_2$ acuoso acidificado.

15.17 Interpretar los siguientes resultados experimentales.
(a) Se añade ditionito de sodio $Na_2S_2O_4$ (0.0261 g) a un exceso de disolución de $AgNO_3$ amoniacal; la plata precipitada se elimina por filtración y se disuelve en ácido nítrico. La disolución resultante se ve que equivale a 30.0 cm^3 de disolución de tiocianato 0.10 M.
(b) Una disolución que contiene 0.0725 g de $Na_2S_2O_4$ se trata con 50.0 cm^3 de disolución de yodo 0.0500 M y ácido acético. Una vez completada la reacción, el I_2 residual es equivalente a 23.75 cm^3 de tiosulfato 0.1050 M.

15.18 La acción de H_2SO_4 concentrado sobre urea, $(H_2N)_2CO$, tiene como resultado la producción de un sólido blanco cristalino **X** de fórmula H_3NO_3S. Es un ácido monobásico. Al tratarlo con nitrito de sodio y ácido clorhídrico diluido a 273 K, un mol de **X** libera un mol de N_2 y al añadir $BaCl_2$ acuoso la disolución resultante da un mol de $BaSO_4$ por mol de **X** inicial. Deducir la estructura de **X**.

15.19 Dar una breve descripción de los oxoácidos de azufre, prestando una atención especial a las especies que son aislables.

15.20 Dibujar la estructura de S_2O, $[S_2O_3]^{2-}$, NSF, NSF_3, $[NS_2]^+$ y S_2N_2 y razonar su forma.

Problemas generales

15.21 ¿Qué descripción de la segunda lista puede hacerse corresponder adecuadamente con cada elemento o compuesto de la primera lista? Hay solo una correspondencia para cada par.

Lista 1	Lista 2
S_∞	Gas tóxico
$[S_2O_8]^{2-}$	Se desproporciona fácilmente en presencia de Mn^{2+}
$[S_2]^-$	Reacciona explosivamente con H_2O
S_2F_2	Existe como tetrámero en estado sólido
Na_2O	Reductor fuerte, oxidado a $[S_4O_6]^{2-}$
$[S_2O_6]^{2-}$	Especie paramagnética, azul
PbS	Existe en forma de dos isómeros monoméricos
H_2O_2	Polímero quiral
HSO_3Cl	Cristaliza con una estructura de antifluorita
$[S_2O_3]^{2-}$	Sólido insoluble, negro
H_2S	Oxidante fuerte, reducido a $[SO_4]^{2-}$
SeO_3	Contiene un enlace S–S débil, que se rompe fácilmente en disolución ácida

15.22 (a) Cuando se añade H_2S a una disolución acuosa de una sal de Cu(II) se forma un precipitado negro. El precipitado se redisuelve al añadir Na_2S a la disolución. Sugerir la razón de observación.
(b) En presencia de pequeñas cantidades de agua, la reacción de SO_2 con CsN_3 conduce a $Cs_2S_2O_5$ como subproducto en la formación de $Cs[SO_2N_3]$. Sugerir de donde proviene la formación de $Cs_2S_2O_5$.
(c) El ion complejo $[Cr(Te_4)_3]^{3-}$ posee una conformación $\Delta\lambda\lambda\lambda$. Utilizando la información del Cuadro

19.2, explicar (i) a qué se refieren los símbolos Δ y λ y (ii) cómo se origina la conformación $\Delta\lambda\lambda\lambda$.

15.23 Sugerir los productos de las siguientes reacciones; las ecuaciones no están necesariamente ajustadas en el lado izquierdo. Dibujar la estructura de los productos con azufre.

(a) $SF_4 + SbF_5 \xrightarrow{\text{HF líquido}}$
(b) $SO_3 + HF \rightarrow$
(c) $Na_2S_4 + HCl \rightarrow$
(d) $[HSO_3]^- + I_2 + H_2O \rightarrow$
(e) $[SN][AsF_6] + CsF \xrightarrow{\Delta}$
(f) HSO_3Cl + anhidro $H_2O_2 \rightarrow$
(g) $[S_2O_6]^{2-} \xrightarrow{\text{en disolución ácida}}$

15.24 (a) Las estructuras **15.61** y **15.62** muestran azufre hipervalente en NSF y NSF_3. Dibujar estructuras de resonancia para cada molécula que retengan el octeto de electrones para los átomos de S y explicar la equivalencia de los tres enlaces S–F en NSF_3.

(b) Las entalpías de vaporización (en el punto de ebullición) de H_2O, H_2S, H_2Se y H_2Te son 40.6, 18.7, 19.7 y 19.2 kJ mol^{-1}. Explicar la tendencia de estos valores.
(c) ¿Cuáles de los siguientes compuestos experimentan una reacción apreciable cuando se disuelven en agua en condiciones ambiente: Al_2Se_3, HgS, SF_6, SF_4, SeO_2, FeS_2 y As_2S_3? Dar ecuaciones que muestren las reacciones que tienen lugar. ¿Cuál de estos compuestos es *cinética pero no termodinámicamente* estable con respecto a la hidrólisis?

15.25 El ion $[Se_4]^{2+}$ tiene simetría D_{4h} y las longitudes de enlace Se–Se son iguales (228 pm).
(a) ¿Es plano el anillo en $[Se_4]^{2+}$ o está doblado?
(b) Mirar el valor de r_{cov} para Se. ¿Qué puede deducirse sobre el enlace Se–Se?
(c) Dibujar un conjunto de estructuras de resonancia para $[Se_4]^{2+}$.
(d) Construir un diagrama OM que describa el enlace π en $[Se_4]^{2+}$. ¿Cuál es el orden del enlace π?

Capítulo 16

Los elementos del grupo 17

TEMAS

- Abundancia, extracción y usos
- Propiedades físicas
- Los elementos
- Haluros de hidrógeno
- Compuestos interhalogenados e iones polihalógeno
- Óxidos y oxofluoruros de cloro, bromo y yodo
- Oxoácidos y sus sales
- Química en disolución acuosa

1	2		13	14	15	16	17	18
H								He
Li	Be		B	C	N	O	**F**	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	**Cl**	Ar
K	Ca		Ga	Ge	As	Se	**Br**	Kr
Rb	Sr	bloque *d*	In	Sn	Sb	Te	**I**	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	**At**	Rn
Fr	Ra							

16.1 Introducción

Los elementos del grupo 17 se llaman *halógenos*.

Flúor, cloro, bromo y yodo

La química de flúor, cloro, bromo y yodo se entiende probablemente mejor que la de cualquier otro grupo de elementos, excepto la de los metales alcalinos. Esto se debe en parte a que mucha de la química de los halógenos se refiere a átomos con enlaces sencillos o aniones con una sola carga y en parte a la abundancia de datos estructurales y fisicoquímicos disponibles para la mayoría de sus compuestos. Los principios fundamentales de la química inorgánica se ilustran a menudo estudiando las propiedades de los halógenos y compuestos haluro; entre los temas ya estudiados están:

- afinidad electrónica de los halógenos (Sección 1.10);
- teoría de enlace de valencia para F_2 (Sección 1.12);
- teoría de orbitales moleculares para F_2 (Sección 1.13);
- electronegatividad de los halógenos (Sección 1.15);
- momentos dipolares de los haluros de hidrógeno (Sección 1.16);
- enlace en HF según la teoría de orbitales moleculares (Sección 1.17);
- modelo RPECV (que funciona bien para muchos haluros, Sección 1.19);
- aplicación del modelo de *empaquetamiento de esferas*, estructura en estado sólido de F_2 (Sección 5.3);
- radios iónicos (Sección 5.10);
- redes iónicas: NaCl, CsCl, CaF_2, antifluorita, CdI_2 (Sección 5.11);
- energía reticular: comparación de valores experimentales y calculados para haluros metálicos (Sección 5.15);
- estimación de afinidad de ion fluoruro (Sección 5.16);
- estimación de entalpías de formación y desproporcionación estándar, ilustradas utilizando compuestos haluro (Sección 5.16);
- haluros de hidrógeno como ácidos de Brønsted (Sección 6.4);
- energía de la disociación de haluros de hidrógeno en disolución acuosa (Sección 6.5);
- solubilidad de haluros metálicos (Sección 6.9);
- efecto del ion común, ilustrado con AgCl (Sección 6.10);
- estabilidad de complejos que contienen iones metálicos y ligandos duros y blandos, ilustrada con haluros de Fe(III) y Hg(II) (Sección 6.13);
- semicélulas redox en las que intervienen haluros de plata (Sección 7.3);
- disolventes no acuosos: HF líquido (Sección 8.7);
- disolventes no acuosos: BrF_3 (Sección 8.10);
- reacción de halógenos con H_2 (Sección 9.4, Ecuaciones 9.20-9.22);
- enlace de hidrógeno con halógenos (Sección 9.6).

En las Secciones 10.5, 11.5, 12.6, 13.8, 14.7 y 15.7 se han estudiado los haluros de elementos de los grupos 1, 2, 13, 14, 15 y 16, respectivamente. Los fluoruros de los gases nobles se tratan en las Secciones 17.4 y 17.5 y los de los metales de los bloques *d* y *f* en los Capítulos 21, 22 y 24. En este capítulo, estudiaremos los halógenos mismos, sus óxidos y oxoácidos, compuestos interhalógeno e iones polihaluro.

Astato

El astato es el miembro más pesado del grupo 17 y se conoce solo en forma de isótopos radiactivos, todos ellos con tiempos de vida cortos. El isótopo de vida más larga es ^{210}At ($t_{\frac{1}{2}}$ = 8.1 h). Varios isótopos se encuentran de forma natural como productos transitorios en la desintegración de minerales de uranio y torio; el ^{218}At se forma en la desintegración β del ^{218}Po, pero la ruta compite con la desintegración a ^{214}Pb (la desintegración dominante, *véase* Figura 14.6). Otros isótopos se preparan artificialmente, por ejemplo ^{211}At (un emisor α) a partir de la reacción nuclear $^{209}_{83}Bi(\alpha,2n)^{211}_{85}At$, y puede separarse por destilación a vacío. En general, el At es químicamente similar al yodo. Los estudios con trazadores (que son la única fuente de información del elemento) muestran que At_2 es menos volátil que I_2, es soluble en disolventes orgánicos y es reducido por el SO_2 a At^- que puede ser precipitado junto con AgI o TlI. El hipoclorito, $[ClO]^-$, o el peroxodisulfato, $[S_2O_8]^{2-}$ oxidan el astato a un anión al que lleva el $[IO_3]^-$ (por ejemplo, coprecipitación con $AgIO_3$) y, por tanto, probablemente es $[AtO_3]^-$. Oxidantes menos potentes tales como el Br_2 también oxidan el astato, probablemente a $[AtO]^-$ o $[AtO_2]^-$.

16.2 Abundancia, extracción y usos

Abundancia

La Figura 16.1 muestra la abundancia relativa de los elementos del grupo 17 en la corteza terrestre y en el agua del mar. Las

APLICACIONES

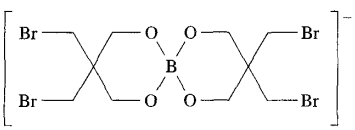
Cuadro 16.1 Retardadores de llama

La incorporación de retardadores de llama a los productos de consumo es un gran negocio. En Europa, el reparto previsto de ingresos en 2003 entre las tres principales categorías de retardadores de llama se muestra en el diagrama de la derecha. Los productos químicos halogenados están liderados por el éter perbromado $(C_6Br_5)_2O$ (utilizado en cubiertas de televisores y ordenadores), el tetrabromobisfenol A, $Me_2C\{4\text{-}(2,6-Br_2C_6H_2OH)\}_2$ (utilizado en placas de circuitos impresos) y un isómero del hexabromociclodecano (utilizado en espumas de poliestireno y algunos materiales textiles). La preocupación por los efectos laterales de los retardadores de llama que contienen bromo (entre ellos, efectos relacionados con las hormonas y la posible producción de bromodioxinas) en la actualidad está teniendo como resultado su retirada del mercado.

Los retardadores de llama con fósforo incluyen el fosfato de tris(1,3-dicloroisopropopilo), utilizado en espumas de poliuretano y resinas de poliéster. Una vez más se presenta el debate en relación con los efectos laterales de tales productos: aunque estos retardadores de llama pueden salvar vidas, producen humos nocivos en un incendio.

Se utilizan muchos compuestos inorgánicos como retardadores de llama; por ejemplo

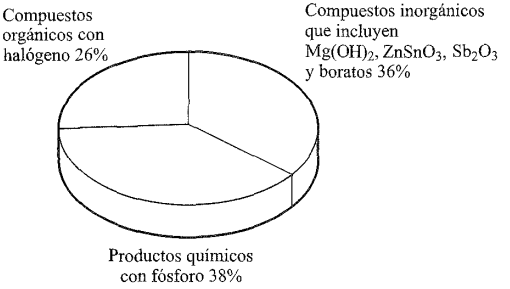
- el Sb_2O_3 se utiliza en el PVC y en aviones y automóviles; el temor de que el Sb_2O_3 de los colchones de las cunas pueda ser la causa de la «muerte súbita» parece haber disminuido;
- el $Ph_3Sb(OC_6Cl_5)_2$ se añade al polipropileno;
- los boratos, de los que es un ejemplo:



se utilizan en espumas de poliuretano, poliésteres y resinas de poliéster;

- el $ZnSnO_3$ tiene aplicaciones en PVC, termoplásticos, resinas de poliéster y determinadas pinturas al esmalte con base de resina.

Los retardadores de llama con estaño parecen tener un gran potencial en el futuro: no son tóxicos y según parece no producen ninguno de los peligrosos efectos laterales de los materiales basados en fósforo, ampliamente utilizados.



[Datos: *Chemistry in Britain* (1998) vol. 34, June issue, p. 20.]

Bibliografía adicional

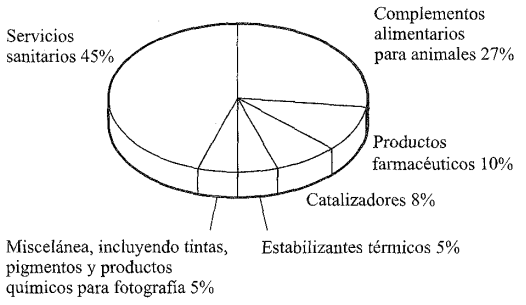
C. Martin (1998) *Chemistry in Britain*, vol. 34, June issue, p. 20–«En la línea de fuego».

R. J. Letcher, ed. (2003) *Environment International*, vol. 29, issue 6, pp. 663-885–Número monográfico de la revista titulado: «Lo último en la ciencia y las tendencias de retardadores de llama bromados en el medio ambiente».

APLICACIONES

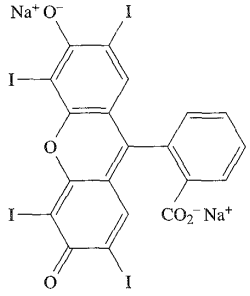
Cuadro 16.2 Yodo: de complementos alimentarios para el ganado a usos catalíticos

La producción anual de yodo es apreciablemente menor que la de cloro o bromo pero, no obstante, el yodo tiene una amplia variedad de aplicaciones importantes como muestran los datos para 2001 en EEUU:



[Datos: US Geological Survey.]

Los principales usos catalíticos suponen el complejo *cis*-$[Rh(CO)_2I_2]^-$ en los procesos Monsanto para el ácido acético y Tennessee-Eastman para el anhidrido acético, que se estudian con detalle en la Sección 26.4. La aplicación del yodo como estabilizante incluye su incorporación al nailon utilizado en la fabricación de alfombras y neumáticos. Los complementos alimentarios yodados para animales son los responsables de que haya menos casos de bocio (engrosamiento de la glándula tiroides) que, por contra, son frecuentes en zonas donde el contenido en yodo del suelo y el agua potable es bajo; el alimento yodado para gallinas aumenta la producción de huevos. El yodo se añade normalmente al alimento en forma de $[H_3NCH_2CH_2NH_3]I_2$, KI, $Ca(IO_3)_2$ o $Ca(IO_4)_2$. Los usos del yodo como desinfectante van desde los antisépticos para heridas hasta mantener libres de gérmenes piscinas y suministros de agua. Ya hemos mencionado el uso del ^{131}I como isótopo radiactivo en medicina ( ) y las aplicaciones fotográficas del AgI se destacan en el . Entre los pigmentos que tienen un elevado contenido en yodo está la eritrosina B (aditivo alimentario de color rojo E127) que se añade a los refrescos con gas, gelatinas y glaseados en pastelería.



Eritrosina B (58% de yodo; $\lambda_{máx} = 525$ nm)

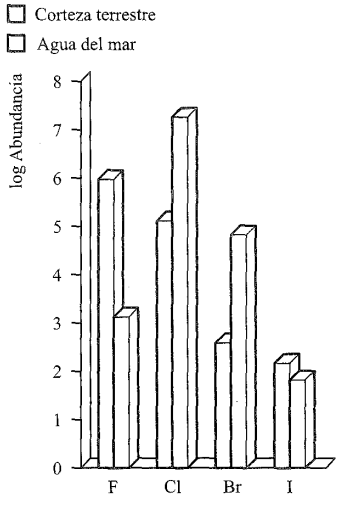


Fig. 16.1 Abundancia relativa de los halógenos (excluyendo astato) en la corteza terrestre y el agua del mar. Los datos se representan en escala logarítmica. Las unidades de abundancia son partes por millardo (1 millardo = 10^9).

principales fuentes naturales de flúor son los minerales *espato flúor* (*fluorita*, CaF_2), *criolita* ($Na_3[AlF_6]$) y *fluorapatito*, ($Ca_5F(PO_4)_3$) (*véase* y), aunque la importancia de la criolita reside en que es una mena de *aluminio* (*véase*). Las fuentes de cloro están estrechamente relacionadas con las de Na y K (*véase*): *sal de roca* (NaCl), *silvita* (KCl) y *carnalita* ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$). El agua de mar es una fuente de Br_2 (Figura 16.1), pero concentraciones apreciablemente más elevadas de Br^- están presentes en lagos salados y pozos naturales de salmuera (*véase*). La abundancia natural del yodo es menor que la de los halógenos más ligeros; se encuentra como ion yoduro en el agua del mar y es absorbido por las algas de las cuales puede extraerse. El nitrato de Chile impuro (*caliche*) contiene hasta un 1% de yodato de sodio y se ha convertido en una fuente importante de I_2; las salmueras asociadas con los pozos de petróleo y sal son cada vez de mayor importancia.

Extracción

La mayor parte de los compuestos de flúor se preparan utilizando HF; este último se prepara a partir de la fluorita según la Reacción 16.1; en 2001, $\approx$80% del CaF_2 consumido en EEUU se convirtió en HF. El fluoruro de hidrógeno también se recicla de los procesos de fabricación del Al y de los procesos de alquilación del petróleo, entrando de nuevo en la cadena de suministro. El diflúor es un oxidante fuerte y debe prepararse industrial-

mente por oxidación electrolítica de ion F^-. El electrolito es una mezcla fundida de KF y HF anhidros y la célula de electrólisis contiene un cátodo de acero o cobre, ánodo de carbono sin grafito y un diafragma de metal Monel (Cu/Ni) que está perforado debajo de la superficie del electrolito, pero no por encima, impidiendo de esta manera que los productos H_2 y F_2 se vuelvan a combinar. Conforme avanza la electrólisis, el contenido de HF en el fundido se renueva añadiendo gas seco de los tanques.

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF \qquad (16.1)$$

Ya se ha descrito el proceso Downs para la extracción del Na a partir de NaCl ( ) y éste es también el método de obtención de Cl_2 (*véase*), uno de los productos químicos industriales más importantes en EEUU. La fabricación del Br_2 implica la oxidación de Br^- con Cl_2, haciendo pasar aire a través del sistema para eliminar el Br_2. De forma análoga, el ion I^- de la salmuera se oxida a I_2. La extracción del I_2 a partir de $NaIO_3$ supone la reducción controlada con SO_2; la reducción completa permite obtener NaI.

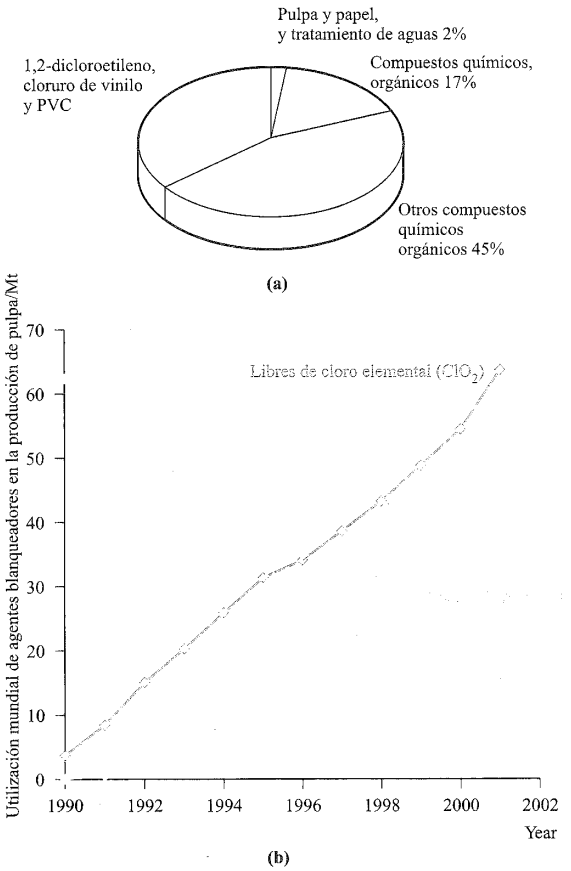


Fig. 16.2 (a) Usos industriales del Cl_2 en Europa occidental en 1994 [datos: *Chemistry & Industry* (1995) p. 832]. (b) Tendencias en el uso de agentes blanqueadores en la industria de la pulpa entre 1990 y 2001; el ClO_2 ha sustituido al Cl_2. Tanto los agentes libres de cloro elemental como los que están totalmente libres de cloro, cumplen con la legislación medioambiental [datos: Alliance for Environmental Technology, 2001 International Survey].

Usos

La industria de los combustibles nucleares (*véase*) utiliza grandes cantidades de F_2 en la producción de UF_6 para los procesos de enriquecimiento de combustible y ahora éste es el principal uso del F_2. Industrialmente, los compuestos más importantes de F son HF, BF_3, CaF_2 (como fundente en metalurgia), criolita sintética (*véase*) y clorofluorocarbonos (CFC, *véase*).

La Figura 16.2a resume los principales usos del cloro. Los compuestos orgánicos clorados, entre ellos 1,2-dicloroetileno y cloruro de vinilo para la industria de polímeros, son de enorme importancia. El dicloro ha sido ampliamente utilizado como blanqueador en la industria de la pulpa y el papel, pero la legislación medioambiental ha producido cambios (Figura 16.2b). El dióxido de cloro, ClO_2 (un agente blanqueador «libre de cloro elemental»), se prepara a partir de $NaClO_3$ y se prefiere al Cl_2 porque no produce efluentes tóxicos.†

La fabricación de compuestos orgánicos que contienen bromo y yodo es una aplicación fundamental de estos halógenos. Otros usos incluyen las sales de yoduro (por ejemplo, KI) y bromuro de plata para la industria fotográfica (aunque está disminuyendo con el uso de las cámaras digitales, *véase*), compuestos orgánicos con bromo como retardadores de llama (*véase*) y disoluciones de I_2 en KI acuoso como desinfectantes de heridas. El yodo es esencial para la vida y una deficiencia del mismo provoca una inflamación de la glándula tiroides; la «sal yodada» (NaCl con I^- añadido) proporciona un complemento de yodo. Se destacan los usos del yodo en el Cuadro 16.2.

16.3 Propiedades físicas y consideraciones de enlace

La Tabla 16.1 recoge propiedades físicas seleccionadas de los elementos del grupo 17 (excluyendo el astato). La mayor parte de las diferencias entre el flúor y los últimos halógenos puede atribuirse a:

- la incapacidad del F para exhibir otros estados de oxidación diferentes a −1 en sus compuestos;
- el tamaño relativamente pequeño del átomo de F y del ion F^-;
- la baja energía de disociación de F_2 (Figuras 14.2 y 16.3);
- el mayor poder oxidante de F_2;
- la elevada electronegatividad del flúor.

El último factor *no* es una cantidad rígidamente definida. Sin embargo, resulta útil para razonar observaciones como las anómalas propiedades físicas de, por ejemplo, el HF (*véase*

† Para una discusión sobre los métodos de limpieza de aguas subterráneas contaminadas, incluyendo los efectos de la contaminación por los residuos de disolventes clorados, *véase*: B. Ellis and K. Gorder (1997) *Chemistry & Industry*, p. 95.

Tabla 16.1 Algunas propiedades físicas de flúor, cloro, bromo y yodo.

Propiedad	F	Cl	Br	I
Número atómico, Z	9	17	35	53
Configuración electrónica en el estado fundamental	$[He]2s^2 2p^5$	$[Ne]3s^2 3p^5$	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^5$	$[Kr]4d^{10}5s^2 5p^5$
Entalpía de atomización, ΔH_a° (298 K)/kJ mol^{-1}‡	79	121	112	107
Punto de fusión, pf/K	53.5	172	266	387
Punto de ebullición, pe/K	85	239	332	457.5
Entalpía de fusión estándar de X_2, ΔH_{fus}° (pf)/kJ mol^{-1}	0.51	6.40	10.57	15.52
Entalpía de vaporización estándar de X_2, ΔH_{vap}° (pe)/kJ mol^{-1}	6.62	20.41	29.96	41.57
Primera energía de ionización, EI_1/kJ mol^{-1}	1681	1251	1140	1008
$\Delta H_{1\,AE}^\circ$ (298 K)/kJ mol^{-1}*	−328	−349	−325	−295
ΔH_{hid}° (X^-, g)/kJ mol^{-1}	−504	−361	−330	−285
ΔS_{hid}° (X^-, g)/J K^{-1} mol^{-1}	−150	−90	−70	−50
ΔG_{hid}° (X^-, g)/kJ mol^{-1}	−459	−334	−309	−270
Potencial de reducción estándar, E° ($X_2/2X^-$)/V	+2.87	+1.36	+1.09	+0.54
Radio covalente, r_{cov}/pm	71	99	114	133
Radio iónico, r_{ion} para X^-/pm**	133	181	196	220
Radio de van der Waals, r_v/pm	135	180	195	215
Electronegatividad de Pauling, χ^P	4.0	3.2	3.0	2.7

‡ Para cada elemento X, $\Delta H_a^\circ = \frac{1}{2} \times$ energía de disociación de X_2.
* $\Delta H_{1\,AE}^\circ$ (298 K) es el cambio de entalpía asociado con el proceso $X(g) + e^- \rightarrow X^-(g) \approx -$ (afinidad electrónica); *Véase* [illegible].
** Los valores de r_{ion} se refieren a un número de coordinación de 6 en estado sólido.

ción 9.6), la fuerza de los ácidos carboxílicos sustituidos con F, *el efecto desactivante del grupo CF_3 en sustituciones electrófilas* aromáticas y el carácter no básico de NF_3 y $(CF_3)_3N$.

El flúor no forma compuestos con estado de oxidación elevado (por ejemplo, no hay análogos de $HClO_3$ y Cl_2O_7). Cuando el F está unido a otro átomo, Y, el enlace Y–F normalmente es *más fuerte* que el correspondiente enlace Y–Cl (por ejemplo, Tablas 13.2, 14.3 y 15.2). Si el átomo Y no posee pares solitarios o los tiene pero son r_{cov} es grande, entonces el enlace Y–F es mucho más fuerte que el correspondiente enlace Y–Cl (por ejemplo, C–F frente a C–Cl, Tabla 13.2). Como consecuencia *del pequeño tamaño del átomo de F pueden lograrse números de* coordinación elevados en fluoruros moleculares YF_n y el buen solapamiento de orbitales atómicos entre Y y F conduce a enlaces cortos, fuertes, reforzados por contribuciones iónicas *cuando la diferencia de electronegatividad entre* Y y F es grande. La volatilidad de compuestos de F covalentes (por ejemplo, fluorocarbonos, *véase* [illegible]) se origina por la debilidad de las fuerzas intermoleculares de van der Waals o de dispersión de London. Esto, a su vez, puede correlacionarse con la baja polarizabilidad y pequeño tamaño del átomo de F. El pequeño radio iónico de F^- conduce a números de coordinación altos en los fluoruros salinos, elevada energía de red y valores negativos grandes de ΔH_f° para estos compuestos, además de una entalpía y entropía de hidratación estándar negativa grande para el ion (Tabla 16.1).

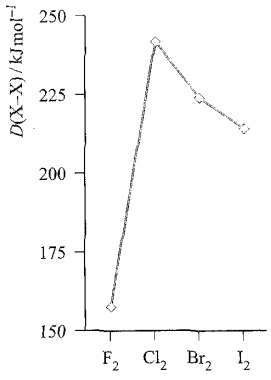


Fig. 16.3 Tendencia en la energía de enlace X–X para los cuatro primeros halógenos

Ejemplo resuelto 16.1 Haluros salinos

Para el proceso:

$$Na^+(g) + X^-(g) \rightarrow NaX(s)$$

los valores de ΔH° (298 K) son −910, −783, −732 y −682 kJ mol^{-1} para $X = F^-$, Cl^-, Br^- e I^-, respectivamente. Explicar esta tendencia.

El proceso anterior corresponde a la formación de una red cristalina a partir de iones gaseosos y ΔH° (298 K) $\approx \Delta U$(0 K).

La ecuación de Born-Landé da una expresión para ΔU(0 K) suponiendo un modelo electrostático, lo que es apropiado para los haluros de metales del grupo 1:

$$\Delta U(0\text{ K}) = -\frac{LA|z_+||z_-|e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

NaF, NaCl, NaBr y NaI adoptan todos una estructura de NaCl, por lo tanto A (la constante de Madelung) es constante para esta serie de compuestos.

Las únicas variables de la ecuación son r_0 (distancia internuclear) y n (exponente de Born, *véase*).

El término $(1 - \frac{1}{n})$ varía poco ya que n varía solo de 7 para NaF a 9.5 para NaI.

La distancia internuclear $r_0 = r_{\text{catión}} + r_{\text{anión}}$ y, como el catión es constante, varía solo en función de $r_{\text{anión}}$.

Por lo tanto, la tendencia en los valores de $\Delta U(0\ \text{K})$ puede explicarse en términos de la tendencia en los valores de $r_{\text{anión}}$.

$$\Delta U(0\ \text{K}) \propto -\frac{1}{\text{constante} + r_{\text{anión}}}$$

$r_{\text{anión}}$ sigue la tendencia $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ y por tanto $\Delta U(0\ \text{K})$ tiene el valor más negativo para NaF.

Ejercicios de autoevaluación

1. ¿Qué significa «salino», por ejemplo fluoruro salino?
[*Respuesta véase* Sección 9.7]

2. Los fluoruros de metales alcalinos, MgF_2 y los fluoruros de los metales más pesados del grupo 2 adoptan la estructura de NaCl, rutilo y fluorita, respectivamente. ¿Cuál es el número de coordinación del ion metálico en cada caso?
[*Respuesta véanse* Figuras 5.15, 5.18a y 5.21]

3. Dados los valores (a 298 K) de ΔH_f° $(SrF_2,s) = -1216$ kJ mol^{-1} y ΔH_f° $(SrBr_2,s) = -718$ kJ mol^{-1}, calcular los valores de $\Delta H^\circ_{\text{reticular}}$ (298 K) para estos compuestos utilizando datos de los apéndices. Comentar la magnitud relativa de estos valores.
[*Respuesta* SrF_2, -2496 kJ mol^{-1}; $SrBr_2$, -2070 kJ mol^{-1}]

En la Sección 15.3 señalamos la importancia de la formación de aniones, más que de cationes, en el grupo 15. Como era de esperar, esto se cumple todavía más en el grupo 16. La Tabla 16.1 recoge valores de la primera energía de ionización simplemente para mostrar la esperada disminución al bajar en el grupo. Aunque todavía no se ha demostrado que ninguno de los halógenos forme un monocatión discreto y estable X^+, se conoce I^+ complejado o solvatado, por ejemplo en $[I(py)_2]^+$ (Figura 16.4), $[Ph_3PI]^+$ (*véase*) y, al parecer, en disoluciones obtenidas a partir de la Reacción 16.2.

$$I_2 + AgClO_4 \xrightarrow{Et_2O} AgI + IClO_4 \qquad (16.2)$$

Las especies correspondientes de Br y Cl son menos estables, aunque probablemente están involucradas en reacciones de bromación y cloración aromática en medio acuoso.

La afinidad electrónica del F se desvía de la tendencia observada en los halógenos posteriores (Tabla 16.1). La adición de un electrón al átomo de F, pequeño, está acompañada por una mayor repulsión electrón-electrón que en el caso de Cl, Br e I y esto explica probablemente por qué el proceso es menos exotérmico de lo que podría esperarse en términos químicos.

Al considerar la química de los halógenos, se va a hacer evidente que hay una tendencia creciente hacia los estados de oxidación más elevados al bajar en el grupo, lo que está bien ilustrado entre los compuestos interhalogenados (Sección 16.7).

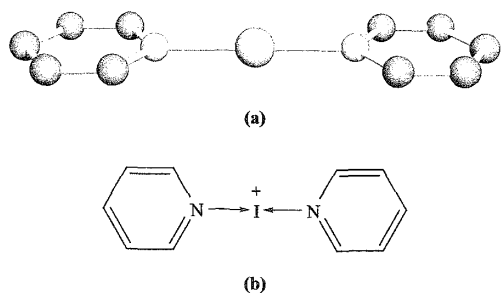


Fig. 16.4 (a) Estructura de $[I(py)_2]^+$ (determinada por cristalografía de rayos X) a partir de la sal $[I(py)_2][I_3] \cdot 2I_2$ [O. Hassel *et al.* (1961) *Acta Chem. Scand.*, vol. 15, p. 407]; (b) Representación del enlace en el catión. Código de colores: I, oro; N, azul; C, gris.

Núcleos activos en RMN e isótopos como trazadores

Aunque F, Cl, Br e I poseen todos núcleos con espín activo, en la práctica solo el ^{19}F (100%, $I = \frac{1}{2}$) se utiliza de modo rutinario. La espectroscopía RMN de flúor-19 es una herramienta valiosa en la elucidación de estructuras y mecanismos de reacción de compuestos que contienen F; *véanse* Caso 1 y 5 y la discusión sobre especies estereoquímicamente no rígidas en la Sección 2.11.

Ejercicios de autoevaluación

En cada ejemplo, utilizar la teoría RPECV como ayuda.

1. En el espectro ^{19}F-RMN en disolución (a 298 K) de $[BrF_6]^+[AsF_6]^-$, el catión octaédrico da lugar a dos cuadrupletes superpuestos de igual intensidad 1 : 1 : 1 : 1 ($J(^{19}F^{79}Br) = 1578$ Hz; $J(^{19}F^{80}Br) = 1700$ Hz). ¿Qué puede deducirse sobre los espines nucleares de ^{79}Br y ^{80}Br? Trazar el espectro e indicar dónde se medirían las constantes de acoplamiento.
[*Respuesta véase* R. J. Gillespie *et al.* (1974) *Inorg. Chem.*, vol. 13, p. 1230]

2. El espectro ^{19}F-RMN a temperatura ambiente de $MePF_4$ muestra un doblete ($J = 965$ Hz), mientras que $[MePF_5]^-$ exhibe un doblete ($J = 829$ Hz) de dobletes ($J = 33$ Hz) de cuadrupletes ($J = 9$ Hz) y un doblete ($J = 675$ Hz) de quintupletes ($J = 33$ Hz). Razonar estos datos y asignar las constantes de acoplamiento al acoplamiento espín-espín ^{31}P–^{19}F, ^{19}F–^{19}F o ^{19}F–^{1}H.
[*Respuesta* $MePF_4$, bipirámide trigonal, fluxional; $[MePF_5]$, octaédrica, estática]

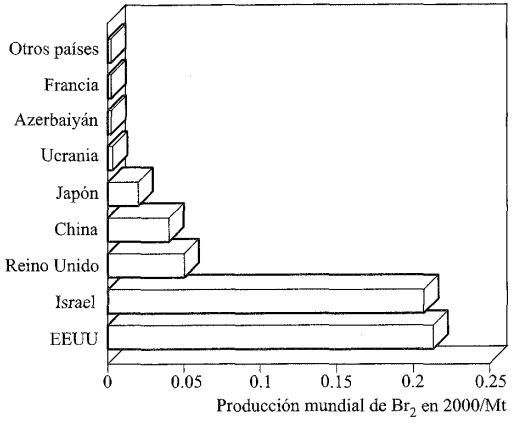
Véanse también Problemas 2.32, 2.34, 13.12, 14.13, 14.20b, 15.12 y 16.9 y ejercicios de autoevaluación después de Ejemplos resueltos 13.1 y 15.2.

Los isótopos artificiales del F incluyen ^{18}F (emisor β^+, $t_{\frac{1}{2}} = 1.83$ h) y ^{20}F (emisor β^-, $t_{\frac{1}{2}} = 11.0$ s). El primero es el isótopo radiactivo de vida más larga del F y puede utilizarse como

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 16.3 Bromo: recursos y demanda comercial

Las reservas mundiales de bromo en el agua del mar, lagos salados y pozos de salmuera naturales son abundantes. Los principales productores de Br_2 recurren a las salmueras de Arkansas y Michigan en EEUU y del Mar Muerto en Israel; el gráfico siguiente indica en qué extensión dominan estos países el mercado mundial.



[Datos: US Geological Survey.]

Es probable, sin embargo, que las cuestiones medioambientales tengan un efecto espectacular en la demanda comercial de Br_2. Ya hemos mencionado los motivos para la supresión de algunos (o todos) los retardadores de llama que contienen Br_2 (**Cuadro 16.1**). Si el cambio a otros tipos de retardadores de llama llega a ser realidad, significaría una reducción enorme de la demanda de Br_2. El mercado comercial del Br_2 ya se ha visto afectado por el paso de los *combustibles con plomo* a los *sin plomo* para automóviles. Los combustibles con plomo contienen 1,2-$C_2H_4Br_2$ como aditivo para facilitar la liberación del plomo (formado por descomposición del antidetonante Et_4Pb) como un bromuro volátil. El 1,2-dibromoetano se utiliza también como nematocida y en fumigaciones, y el CH_3Br es ampliamente aplicado en fumigaciones de suelo. El bromometano, sin embargo, entra en la categoría de un potencial reductor del ozono (*véase* **Cuadro 13.7**) y su uso se va a suprimir en los países industrializados en 2005 y en los países en vías de desarrollo en 2015.

Bibliografía adicional

B. Reuben (1999) *Chemistry & Industry*, p. 547 – «¿Una industria amenazada?»

marcador radiactivo. El isótopo ^{20}F tiene aplicación en la datación con F de huesos y dientes; estos contienen normalmente apatito (*véase* y) que se convierte lentamente en fluorapatito cuando el mineral está enterrado en el suelo. Utilizando la técnica de *análisis de activación de neutrones*, el ^{19}F natural se convierte en ^{20}F por bombardeo con neutrones; después se sigue la desintegración radiactiva de este último, lo que permite determinar la cantidad de ^{19}F presente originalmente en la muestra.

16.4 Los elementos

Diflúor

El diflúor es un gas amarillo pálido con un olor característico similar al del O_3 o el Cl_2. Es muy corrosivo, siendo con seguridad el elemento más reactivo que se conoce. El diflúor se maneja en recipientes de teflón o acero especial,[†] aunque pueden utilizarse los aparatos de vidrio (*véase* a continuación) si el gas está libre de HF, pasándolo antes a través de fluoruro de sodio (Ecuación 16.3).

$$NaF + HF \rightarrow Na[HF_2] \qquad (16.3)$$

La síntesis de F_2 no puede llevarse a cabo en medio acuoso porque el F_2 se descompone en agua, desprendiendo oxígeno ozonizado (es decir, O_2 que contiene O_3); el poder oxidante del F_2 es evidente por el valor de E° dado en la Tabla 16.1. La descomposición de unos pocos fluoruros metálicos con elevado estado de oxidación genera F_2, pero la única alternativa eficaz al método electrolítico utilizado industrialmente (*véase*) es la Reacción 16.4. Sin embargo, el F_2 está disponible comercialmente en balas, haciendo, por lo general, innecesaria la síntesis de laboratorio.

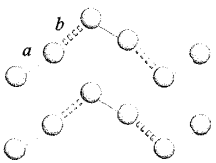
$$K_2[MnF_6] + 2SbF_5 \xrightarrow{420\ K} 2K[SbF_6] + MnF_2 + F_2 \qquad (16.4)$$

El diflúor se combina directamente con todos los elementos excepto O_2, N_2 y los gases nobles más ligeros; las reacciones suelen ser muy violentas. La combustión en F_2 comprimido (*calorimetría con bomba de flúor*) es un método apropiado para determinar los valores de ΔH_f° de muchos fluoruros metálicos binarios. Sin embargo, muchos metales se pasivan con formación de una capa de fluoruro metálico no volátil. La sílice es termodinámicamente inestable con respecto a la Reacción 16.5, pero, a no ser que SiO_2 esté en polvo, la reacción es lenta siempre que el HF esté ausente; este último prepara la Reacción en cadena 16.6.

$$SiO_2 + 2F_2 \rightarrow SiF_4 + O_2 \qquad (16.5)$$

$$\left.\begin{aligned} SiO_2 + 4HF &\rightarrow SiF_4 + 2H_2O \\ 2H_2O + 2F_2 &\rightarrow 4HF + O_2 \end{aligned}\right\} \qquad (16.6)$$

[†] *Véase* por ejemplo, R. D. Chambers and R. C. H. Spink (1999) *Chemical Communications*, p. 883 – «Microrreactores para flúor elemental».



	Distancia *intra*molecular para la molécula en estado gaseoso/pm	Distancia *intra*molecular, *a*/pm	Distancia *inter*molecular *dentro* de una capa, *b*/pm	Distancia *inter*molecular *entre* capas/pm
Cl	199	198	332	374
Br	228	227	331	399
I	267	272	350	427

Fig. 16.5 Parte de la estructura en estado sólido de Cl_2, Br_2 e I_2 en la cual las moléculas están ordenadas en capas apiladas y datos relevantes de distancias intra e intermoleculares.

La elevada reactividad del F_2 tiene su origen de una parte por la baja energía de disociación de enlace (Figura 16.3) y de otra por la fuerza de los enlaces formados con otros elementos (*véase*).

Dicloro, dibromo y diyodo

El dicloro es un gas verde amarillento pálido con un olor característico. Su inhalación provoca irritación del sistema respiratorio y el Cl_2 líquido quema la piel. La Reacción 16.7 puede utilizarse para síntesis en pequeña escala pero, como el F_2, el Cl_2 puede adquirirse en balas para el uso de laboratorio.

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O \qquad (16.7)$$

El dibromo es un líquido naranja oscuro, volátil (el único no metal líquido a 298 K) pero se utiliza a menudo como la disolución acuosa «agua de bromo». El contacto de la piel con Br_2 líquido produce quemaduras y los vapores de Br_2 tienen un olor desagradable y causan irritación respiratoria y en los ojos. A 298 K, el I_2 forma cristales morado oscuro que subliman rápidamente a 1 bar de presión dando un vapor morado.

En estado cristalino, las moléculas de Cl_2, Br_2 o I_2 están ordenadas en capas apiladas como se representa en la Figura 16.5. Las moléculas Cl_2 y Br_2 tienen distancias *intra*moleculares iguales que en fase vapor (compárense estas distancias con r_{cov}, Tabla 16.1). Las distancias *inter*moleculares para Cl_2 y Br_2 también se dan en la Figura 16.5; las distancias dentro de una capa son más cortas que $2r_v$ (Tabla 16.1), lo que sugiere algo de interacción entre las moléculas X_2. La distancia más corta *inter*molecular X···X *entre* capas es apreciablemente más larga. En I_2 sólido, la distancia de enlace I–I *intra*molecular es mayor que en una molécula gaseosa y el hecho de que el orden de enlace sea más bajo (es decir, disminución del enlace intramolecular) se compensa con algo de enlace *inter*molecular dentro de una capa (Figura 16.5). Es significativo que el I_2 sólido tenga brillo metálico y exhiba una conductividad eléctrica apreciable a temperaturas más elevadas; a presiones muy elevadas, I_2 se vuelve conductor metálico.

La reactividad química disminuye regularmente del Cl_2 al I_2, en particular en la reacción de los halógenos con H_2, P_4, S_8 y con la mayoría de los metales. Los valores de E° en la Tabla 16.1 indican la disminución del poder oxidante a lo largo de la serie $Cl_2 > Br_2 > I_2$ y esta tendencia es la base de los métodos de extracción de Br_2 e I_2 descritos en la Sección 16.2. Son rasgos especiales en la química del yodo que lo señalan entre los halógenos, que es más fácilmente:

- oxidado a estados de oxidación más elevados;
- convertido en sales estables que contienen I en estado de oxidación +1 (por ejemplo, Figura 16.4).

Complejos de transferencia de carga

En un *complejo de transferencia de carga* un dador y un aceptor interaccionan *débilmente* entre sí con algo de transferencia de carga electrónica, normalmente facilitada por el aceptor.

Los colores que se observan en los halógenos provienen de una transición electrónica desde el OM ocupado más alto π^* al OM sin ocupar más bajo σ^* (*véase*). La separación de energía HOMO-LUMO disminuye en el orden $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$, lo que conduce a un progresivo desplazamiento en el máximo de absorción desde el UV cercano a la zona roja del espectro visible. Dicloro, dibromo y diyodo se disuelven sin alterarse en muchos disolventes orgánicos (por ejemplo, hidrocarburos saturados, CCl_4). Sin embargo, por ejemplo en éteres, cetonas y piridina, que contienen átomos dadores, Br_2 e I_2 (y Cl_2 en menor medida) forman *complejos de transferencia de carga* en los que el OM σ^* del halógeno actúa como orbital aceptor. Llevándolo al extremo, la transferencia completa de carga podría conducir a la fisión heterolítica del enlace, como en la formación de $[I(py)_2]^+$ (Figura 16.4 y Ecuación 16.8).

$$2py + 2I_2 \rightarrow [I(py)_2]^+ + [I_3]^- \qquad (16.8)$$

Las disoluciones de I_2 en disolventes dadores, como piridina, éteres o cetonas, son marrones o amarillas. Incluso el benceno actúa como dador, formando complejos de transferencia de carga con I_2 y Br_2; el color de estas disoluciones es perceptiblemente diferente a los de I_2 o Br_2 en ciclohexano (no dador). Mientras que aminas, cetonas y compuestos similares ceden densidad electrónica a través de un par solitario σ, el benceno utiliza los electrones π; esto resulta evidente en la orientación relativa de las moléculas de dador (benceno) y aceptor (Br_2) en la Figura 16.6b. El hecho de que las disoluciones de los complejos de transferencia de carga sean de color, significa que absorben en la región visible del espectro ($\approx$400-750 nm), pero el espectro electrónico también contiene una intensa absorción en la región UV ($\approx$230-330 nm) que se origina por una transición electrónica desde el OM enlazante ocupado disolvente-X_2 a un OM antienlazante vacío. Esta es la denominada *banda de transferencia de carga*. Muchos complejos de transferencia de carga pue-

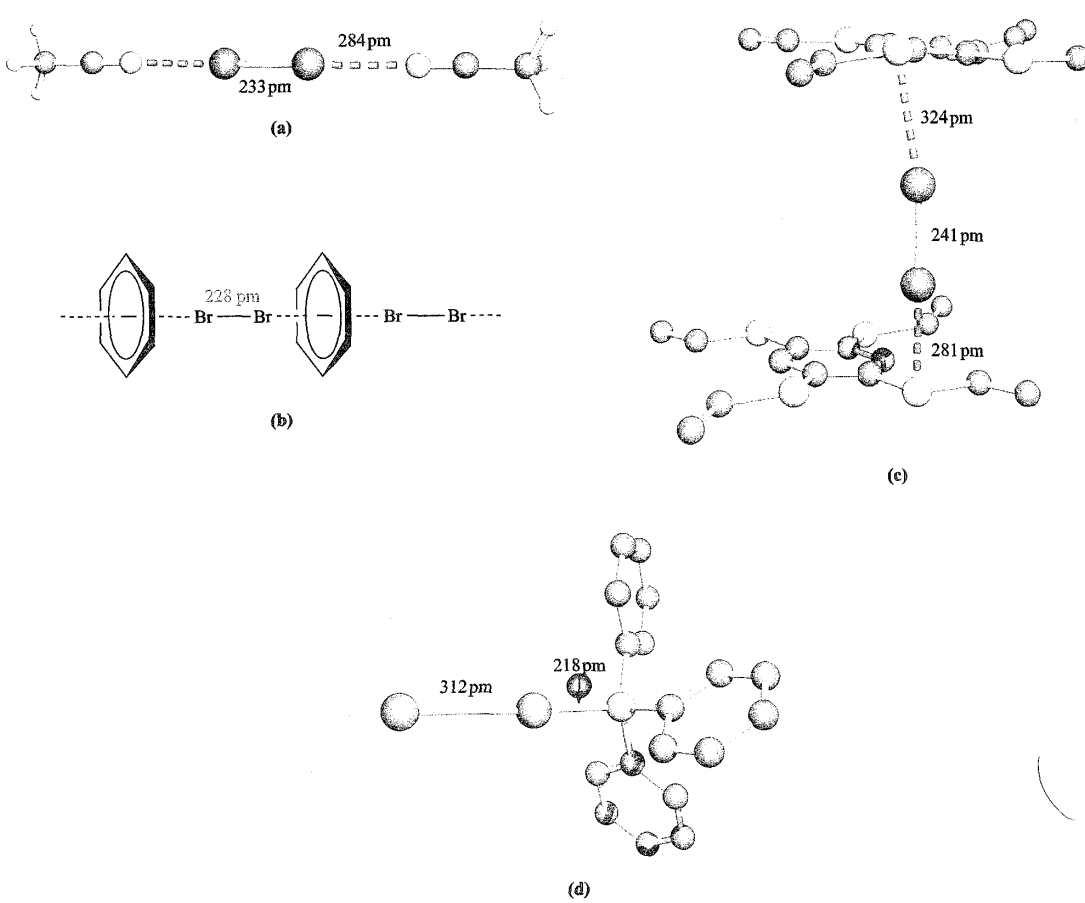


Fig. 16.6 Algunos ejemplos de los complejos de transferencia de carga en los que participa el Br_2; la estructura cristalina de cada uno de ellos ha sido determinada por difracción de rayos X: (a) $2MeCN \cdot Br_2$ [K.-M. Marstockk *et al.* (1968) *Acta Crystallogr., Sect. B*, vol. 24, p. 713]; (b) representación esquemática de la estructura en cadena de $C_6H_6 \cdot Br_2$; (c) $1,2,4,5\text{-}(EtS)_4C_6H_2 \cdot (Br_2)_2$ en el cual las moléculas de Br_2 están formando un sándwich entre capas de moléculas $1,2,4,5\text{-}(EtS)_4C_6H_2$; se muestran interacciones solo con una molécula de Br_2 y los átomos de H se omiten [H. Bock *et al.* (1996) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1529]; (d) $Ph_3P \cdot Br_2$ [N. Bricklebank *et al.* (1992) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 355]. Código de colores: Br, marrón; C, gris; N, azul; S, amarillo; P, naranja; H, blanco.

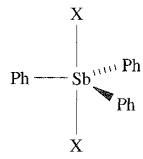
den aislarse en estado sólido y la Figura 16.6 muestra algunos ejemplos. En complejos en los cuales el dador es débil, por ejemplo C_6H_6, la distancia de enlace X–X resulta inalterada (o casi) por la formación del complejo. La elongación como en $1,2,4,5,\text{-}(EtS)_4C_6H_2 \cdot (Br_2)_2$ (compárese la distancia Br–Br en la Figura 16.6c con la del Br_2 libre en la Figura 16.5) es consistente con la participación de un buen dador; por cálculos teóricos se ha estimado que se transfieren cargas negativas de -0.25 del $1,2,4,5\text{-}(EtS)_4C_6H_2$ al Br_2. Los diferentes grados de transferencia de carga también se reflejan en las magnitudes relativas de ΔH_r dadas en la Ecuación 16.9. Otras pruebas adicionales para el debilitamiento del enlace X–X vienen de datos de espectroscopía vibracional, por ejemplo un desplazamiento para ν(X–X) de 215 cm^{-1} en I_2 a 204 cm^{-1} en $C_6H_6 \cdot I_2$.

$$\left.\begin{array}{ll} C_6H_6 + I_2 \rightarrow C_6H_6 \cdot I_2 & \Delta H_r = -5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ C_2H_5NH_2 + I_2 \rightarrow C_2H_5NH_2 \cdot I_2 & \Delta H_r = -31 \text{ kJ mol}^{-1} \end{array}\right\} \quad (16.9)$$

La Figura 16.6d muestra la estructura en estado sólido de $Ph_3P \cdot Br_2$; $Ph_3P \cdot I_2$ tiene una estructura análoga (I–I = 316 pm). En disolución de CH_2Cl_2, $Ph_3P \cdot Br_2$ se ioniza para dar $[Ph_3PBr]^+Br^-$ y, de la misma manera, Ph_3PI_2 forma $[Ph_3PI]^+I^-$ o, en presencia de un exceso de I_2, $[Ph_3PI]^+[I_3]^-$. La formación de complejos de este tipo no es fácil de predecir:

- la reacción de Ph_3Sb con Br_2 o I_2 es una adición oxidativa que da Ph_3SbX_2, **16.1**;
- Ph_3AsBr_2 es un compuesto de As(V), mientras que $Ph_3As \cdot I_2$, $Me_3As \cdot I_2$ y $Me_3As \cdot Br_2$ son complejos de transferencia de carga del tipo mostrado en la Figura 16.6d.†

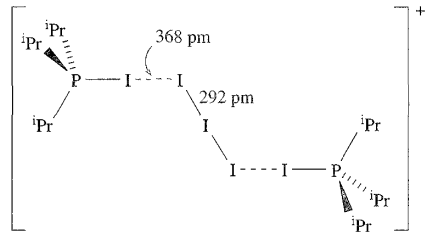
† Para comprender la complejidad de este problema, *véase* por ejemplo: N. Bricklebank, S. M. Godfrey, H. P. Lane, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard and J.-M. Moreno (1995) *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, p. 3873.



(16.1)

La naturaleza de los productos de la Reacción 16.10 depende del disolvente y del grupo R en R_3P. Las determinaciones de la estructura en estado sólido se ilustran con productos del tipo $[R_3PI]^+[I_3]^-$ (por ejemplo, R = $^nPr_2N$, disolvente = Et_2O) y $[(R_3PI)_2I_3]^+[I_3]^-$ (por ejemplo, R = Ph, disolvente = CH_2Cl_2; R = ^{i}Pr, disolvente = Et_2O). La estructura **16.2** muestra el catión $[(^iPr_3PI)_2I_3]^+$ de $[(R_3PI)_2I_3][I_3]$.

$$R_3P + 2I_2 \rightarrow R_3PI_4 \qquad (16.10)$$



(16.2)

Clatratos

Dicloro, dibromo y diyodo son moderadamente solubles en agua. Congelando disoluciones acuosas de Cl_2 y Br_2, pueden obtenerse hidratos sólidos de composición aproximada $X_2 \cdot 8H_2O$. Estos sólidos cristalinos (conocidos como *clatratos*) consisten en estructuras con enlaces de hidrógeno en las cuales las moléculas de X_2 ocupan cavidades en la red. Un ejemplo es 1,3,5-$(HO_2C)_3C_6H_3 \cdot 0.16Br_2$; la red con enlaces de hidrógeno de 1,3,5-$(HO_2C)_3C_6H_3$ puro se describió en el Cuadro 9.4.

Un *clatrato* es un *compuesto hospedador-huésped*, una disposición molecular en la que las moléculas de huésped ocupan cavidades en la red de la especie hospedadora.

16.5 Haluros de hidrógeno

Todos los haluros de hidrógeno, HX, son gases a 298 K y tienen un olor ácido intenso. La Tabla 16.2 recoge algunas propiedades. La combinación directa de H_2 y X_2 para formar HX (*véanse* [illegible]) solo puede utilizarse en la síntesis de cloruro y bromuro. El fluoruro de hidrógeno se prepara tratando los fluoruros adecuados con H_2SO_4 concentrado (por ejemplo, Reacción 16.11) y las reacciones análogas son también un modo conveniente de preparar HCl. Las reacciones análogas con bromuros y yoduros tienen como resultado la oxidación parcial de HBr o HI a Br_2 o I_2 (Reacción 16.12) y, así, la síntesis tiene lugar por la Reacción 16.13 con PX_3 preparado *in situ*.

$$CaF_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2HF + Ca(HSO_4)_2 \qquad (16.11)$$

$$2HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + 2H_2O + SO_2 \qquad (16.12)$$

$$PX_3 + 3H_2O \rightarrow 3HX + H_3PO_3 \qquad X = Br \text{ o } I \qquad (16.13)$$

Algunos aspectos de la química de los haluros de hidrógeno ya han sido tratados:

- HF líquido (Sección 8.7);
- estructura en estado sólido del HF (Figura 9.8);
- enlace de hidrógeno y tendencias en los puntos de ebullición, puntos de fusión y ΔH°_{vap} (Sección 9.6);
- formación del ion $[HF_2]^-$ (Sección 8.7; Ecuación 9.26 y discusión que la acompaña);
- comportamiento de ácido de Brønsted en disolución acuosa y energía de la disociación del ácido (Secciones 6.4 y 6.5).

El fluoruro de hidrógeno es un reactivo importante para la introducción de F en compuestos orgánicos y otros (por ejemplo, Reacción 13.38 en la producción de CFC). Se diferencia de los otros haluros de hidrógeno en que es un ácido débil en disolución acuosa (pK_a = 3.45). Esto se debe en parte a la elevada entalpía de disociación del enlace H–F (Tabla 6.2 y Sección 6.5). A concentración elevada, la fuerza del ácido aumenta por la estabilización del F^- al formar $[HF_2]^-$, **16.3** (Esquema 16.14 y Tabla 9.4).

Tabla 16.2 Propiedades seleccionadas de los haluros de hidrógeno.

Propiedad	**HF**	**HCl**	**HBr**	**HI**
Aspecto físico a 298 K	Gas incoloro	Gas incoloro	Gas incoloro	Gas incoloro
Punto de fusión/K	189	159	186	222
Punto de ebullición/K	293	188	207	237.5
ΔH°_{fus} (pf)/kJ mol^{-1}	4.6	2.0	2.4	2.9
ΔH°_{vap} (pe)/kJ mol^{-1}	34.0	16.2	18.0	19.8
ΔH°_f (298 K)/kJ mol^{-1}	−273.3	−92.3	−36.3	+26.5
ΔG°_f (298 K)/kJ mol^{-1}	−275.4	−95.3	−53.4	+1.7
Energía de disociación de enlace/kJ mol^{-1}	570	432	366	298
Longitud de enlace/pm	92	127.5	141.5	161
Momento dipolar/D	1.83	1.11	0.83	0.45

$$\left[F—H—F\right]^-$$

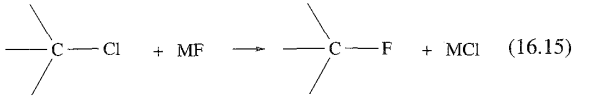
(16.3)

$$\left.\begin{aligned} &HF(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + F^-(aq) \\ &F^-(aq) + HF(aq) \rightleftharpoons [HF_2]^-(aq) \quad K = \frac{[HF_2^-]}{[HF][F^-]} = 0.2 \end{aligned}\right\} \quad (16.14)$$

La formación de $[HF_2]^-$ también se observa cuando el HF reacciona con fluoruros de metales del grupo 1; las sales $M[HF_2]$ son estables a temperatura ambiente. Se forman compuestos análogos con HCl, HBr y HI solo a baja temperatura.

16.6 Haluros metálicos: estructura y energía

Todos los haluros de metales alcalinos tienen estructura de NaCl o CsCl (Figuras 5.15 y 5.16) y su formación puede considerarse en términos del ciclo de Born- Haber (*véase*). En la Sección 10.5, se vieron las tendencias en la energía de red de estos haluros y se demostró que la energía de red es proporcional a $1/(r_+ + r_-)$. Podemos aplicar esta relación para ver, por ejemplo, por qué el CsF es la mejor elección entre los fluoruros de metales alcalinos para efectuar la Reacción de intercambio de halógeno 16.15.



(16.15)

En ausencia de disolvente, el cambio de energía asociado con la Reacción 16.15 implica:

- la diferencia entre los términos de energía de enlace C–Cl y C–F (que *no* depende de M);
- la diferencia entre la afinidad electrónica de F y Cl (que *no* depende de M);
- la diferencia de energía de red entre MF y MCl (que depende de M).

La última diferencia es aproximadamente proporcional a la expresión:

$$\frac{1}{(r_{M^+} + r_{Cl^-})} - \frac{1}{(r_{M^+} + r_{F^-})}$$

que es siempre negativa porque $r_{F^-} < r_{Cl^-}$; el término se acerca a cero al aumentar r_{M^+}. Así, la Reacción 16.15 está más favorecida para $M^+ = Cs^+$.

Otros pocos monohaluros poseen la estructura de NaCl o CsCl, por ejemplo AgF, AgCl y ya hemos visto que estos compuestos exhiben un carácter covalente apreciable. Lo mismo se cumple para CuCl, CuBr, CuI y AgI que poseen estructura de wurtzita (Figura 5.20).

La mayor parte de los difluoruros metálicos cristalizan con estructura de CaF_2 (Figura 5.18) o de rutilo (Figura 5.21) y para la mayoría de ellos es adecuado un modelo iónico simple (por ejemplo, CaF_2, SrF_2, BaF_2, MgF_2, MnF_2 y ZnF_2). Con ligeras modificaciones, este modelo también se mantiene para otros difluoruros del bloque *d*. El cloruro de cromo(II) adopta una red de rutilo *distorsionada*, pero otros dicloruros, dibromuros y diyoduros de metales de la primera fila del bloque *d* poseen redes de $CdCl_2$ o CdI_2 (*véase* y la discusión que la acompaña). Para estos dihaluros, ni los modelos puramente electrostáticos ni los puramente covalentes son satisfactorios. Los dihaluros de los metales más pesados del bloque *d* se consideran en el Capítulo 22.

Los trifluoruros metálicos son cristalográficamente más complejos que los difluoruros, pero normalmente se presentan en estructuras tridimensionales simétricas y muchos contienen centros metálicos octaédricos (a veces, distorsionados), por ejemplo AlF_3 (Sección 12.6), VF_3 y MnF_3. Para los tricloruros, tribromuros y triyoduros predominan las estructuras en capas. Entre los tetrafluoruros, unos pocos tienen estructuras de red, por ejemplo los dos polimorfos de ZrF_4 poseen, respectivamente, unidades de antiprisma cuadrado que comparten vértice y unidades dodecaédricas ZrF_8. La mayor parte de los tetrahaluros metálicos son o bien especies moleculares volátiles (por ejemplo, $SnCl_4$, $TiCl_4$) o contienen anillos o cadenas con puentes M–F–M (por ejemplo, SnF_4, **13.12**); los puentes metal-halógeno son más largos que los enlaces terminales. Los pentahaluros metálicos pueden poseer estructuras de cadenas o anillos (por ejemplo, NbF_5, RuF_5 y SbF_5, Figura 14.12a) o estructuras moleculares (por ejemplo, $SbCl_5$), mientras que los hexahaluros son moleculares y octaédricos (por ejemplo, UF_6, MoF_6, WF_6 y UCl_6). En general, un aumento en el estado de oxidación tiene como resultado un cambio estructural a lo largo de la serie iónica tridimensional capas o polímero molecular.

Para metales que exhiben estados de oxidación variables, la estabilidad termodinámica relativa de dos haluros iónicos que contienen un ion haluro común pero difieren en el estado de oxidación del metal (por ejemplo, AgF y AgF_2), puede evaluarse utilizando ciclos de Born-Haber. En una reacción como la 16.16, si el aumento en la energía de ionización (por ejemplo, $M \rightarrow M^+$ *versus* $M \rightarrow M^{2+}$) se compensa aproximadamente con la diferencia de energía de red de los compuestos, los dos haluros metálicos tendrán más o menos la misma estabilidad. Esto sucede normalmente con los haluros metálicos del bloque *d*.

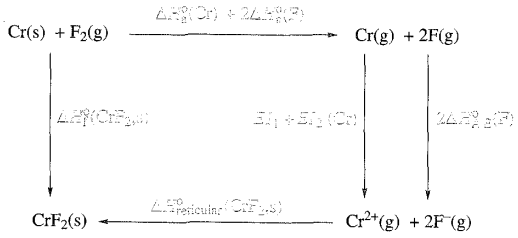
$$MX + \tfrac{1}{2}X_2 \rightarrow MX_2 \quad (16.16)$$

Ejemplo resuelto 16.2 Termoquímica de los fluoruros metálicos

Las energías reticulares de CrF_2 y CrF_3 son -2921 y -6040 kJ mol^{-1}, respectivamente. (a) Calcular los valores de ΔH_f° (298 K) para $CrF_2(s)$ y $CrF_3(s)$ y comentar la estabilidad de estos compuestos con respecto a Cr(s) y $F_2(g)$. (b) La tercera energía de ionización del Cr es grande y positiva. ¿Qué factor compensa es-

to y hace que la entalpía de formación estándar de CrF_2 y CrF_3 sea del mismo orden de magnitud?

(a) Preparar un ciclo de Born-Haber para cada compuesto; los datos necesarios están en los Apéndices. Para CrF_2 es:



$$\Delta H_f^\circ(CrF_2,s) = \Delta H_a^\circ(Cr) + 2\Delta H_a^\circ(F) + \Sigma EI(Cr) + 2\Delta H_{AE}^\circ(F) + \Delta H_{reticular}^\circ(CrF_2)$$
$$= 397 + 2(79) + 653 + 1591 + 2(-328) - 2921$$
$$= -778 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Un ciclo similar para CrF_3 da:

$$\Delta H_f^\circ(CrF_3,s) = \Delta H_a^\circ(Cr) + 3\Delta H_a^\circ(F) + \Sigma EI(Cr) + 3\Delta H_{AE}^\circ(F) + \Delta H_{reticular}^\circ(CrF_3)$$
$$= 397 + 3(79) + 653 + 1591 + 2987 + 3(-328) - 6040$$
$$= -1159 \text{ kJ mol}^{-1}$$

El gran valor negativo de ΔH_f° (298 K) para ambos compuestos demuestran que los compuestos son estables con respecto a sus elementos constituyentes.

(b) $EI_3(Cr) = 2987$ kJ mol^{-1}

Hay dos términos negativos que ayudan a compensar esto: $\Delta H_{AE}^\circ(F)$ y $\Delta H_{reticular}^\circ(CrF_3)$. Hay que observar también que:

$$\Delta H_{reticular}^\circ(CrF_3) - \Delta H_{reticular}^\circ(CrF_2) = -3119 \text{ kJ mol}^{-1}$$

y este término, solo, cancela en efecto la energía de ionización extra necesaria al pasar de Cr^{2+} a Cr^{3+}.

Ejercicios de autoevaluación

1. Los valores de $\Delta H_{reticular}^\circ$ para MnF_2 y MnF_3 (ambos estables con respecto a sus elementos a 298 K) son -2780 y -6006 kJ mol^{-1}. La tercera energía de ionización de Mn es 3248 kJ mol^{-1}. Comentar estos datos.

2. $\Delta H_f^\circ(AgF_2,s)$ y $\Delta H_f^\circ(AgF_3,s) = -300$ y -200 kJ mol^{-1}. Calcular los valores de $\Delta H_{reticular}^\circ$ para cada compuesto. Comentar los resultados a la vista del hecho de que los valores de ΔH_f° para AgF_2 y AgF son bastante similares.
[Respuesta: AgF, -972 kJ mol^{-1}; AgF_2, -1051 kJ mol^{-1}]

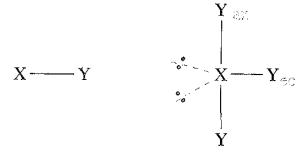
16.7 Compuestos interhalogenados e iones polihalógeno

Compuestos interhalogenados

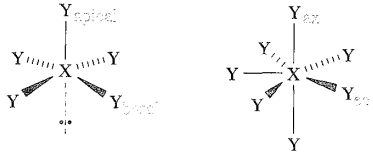
Las propiedades de los compuestos interhalogenados se dan en la Tabla 16.3. Todos se preparan por combinación directa de los elementos y, cuando es posible más de un producto, el resultado de la reacción está controlado por la temperatura y la proporción relativa de los halógenos. La reacción del F_2 con los halógenos posteriores a temperatura y presión ambiente da ClF, BrF_3 o IF_5 pero un aumento de temperatura produce ClF_3, ClF_5, BrF_5 e IF_7. Para la formación de IF_3, la reacción entre I_2 y F_2 se lleva a cabo a 228 K. la Tabla 16.3 muestra tendencias claras entre las cuatro familias de compuestos XY, XY_3, XY_5 y XY_7:

- el F está siempre en estado de oxidación -1;
- los estados de oxidación más elevados alcanzados para X son Cl < Br < I;
- la combinación de los halógenos posteriores con el *flúor* conduce a compuestos con los estados de oxidación más elevados.

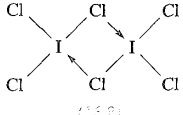
Las familias estructurales son **16.4**-**16.7** y están de acuerdo con el modelo RPECV (*véase*). El ángulo α en **16.5** es 87.5° en ClF_3 y 86° en BrF_3. En ClF_5, BrF_5 e IF_5, el átomo X está situado justo por debajo del plano de los cuatro átomos de F; en **16.6**, $\approx 90°$ (Cl) > α > 81° (I). Entre los interhalógenos, «ICl_3» es raro porque es dimérico y posee la estructura **16.8**; los ambientes planos de I son consistentes con la teoría RPECV.



(16.4) (16.5)



(16.6) (16.7)



(16.8)

En una serie XY_n en la cual el estado de oxidación de X aumenta, el término de entalpía de enlace X–Y disminuye, por ejemplo para los enlaces Cl–F en ClF, ClF_3 y ClF_5 son 257, 172 y 153 kJ mol^{-1}, respectivamente.

Tabla 16.3 Propiedades de compuestos interhalógeno.

Compuesto	Aspecto a 298 K	Punto de fusión/K	Punto de ebullición/K	ΔH_f^o (298 K)***/ kJ mol^{-1}	Momento dipolar para la molécula en fase gas/D	Distancias de enlace en moléculas en fase gas excepto para IF_3 e I_2Cl_6/pm§
ClF	Gas incoloro	117	173	−50.3	0.89	163
BrF	Gas marrón pálido	≈240*	≈293*	−58.5	1.42	176
BrCl	‡	—	—	+14.6	0.52	214
ICl	Sólido rojo	300 (α) 287 (β)	≈373**	−23.8	1.24	232
IBr	Sólido negro	313	389**	−10.5	0.73	248.5
ClF_3	Gas incoloro	197	285	−163.2	0.6	160 (ec), 170 (ax)
BrF_3	Líquido amarillo	282	399	−300.8	1.19	172 (ec), 181 (ax)
IF_3	Sólido amarillo	245 (desc.)	—	≈ −500	—	187 (ec), 198 (ax)§§
I_2Cl_6	Sólido naranja	337 (sub)	—	−89.3	0	238 (terminal)§§ 268 (puente)
ClF_5	Gas incoloro	170	260	−255	—	172 (basal), 162 (apical)
BrF_5	Líquido incoloro	212.5	314	−458.6	1.51	178 (basal), 168 (apical)
IF_5	Líquido incoloro	282.5	373	−864.8	2.18	187 (basal), 185 (apical)
IF_7	Gas incoloro	278 (sub)	—	−962	0	186 (ec), 179 (ax)

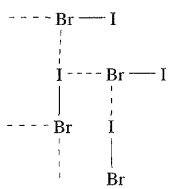
‡ Existe solo en equilibrio con productos de disociación: $2BrCl \rightleftharpoons Br_2 + Cl_2$.
* Una desproporcionación importante significa que los valores son aproximados.
** Algo de disociación: $2IX \rightleftharpoons I_2 + X_2$ (X = Cl, Br)
*** Valores dados para el estado observado a 298 K.
§ *Véanse* estructuras **16.3-16.7**.
§§ Datos de estado sólido (difracción de rayos X).

Las moléculas diatómicas más estables son ClF e ICl; a 298 K, IBr se disocia algo en sus elementos, mientras que BrCl está disociado de manera considerable (Tabla 16.3). El monofluoruro de bromo se desproporciona con facilidad (Ecuación 16.17), mientras que la Reacción 16.18 es lo suficientemente fácil para hacer que el IF sea inestable a temperatura ambiente.

$$3BrF \rightarrow Br_2 + BrF_3 \qquad (16.17)$$

$$5IF \rightarrow 2I_2 + IF_5 \qquad (16.18)$$

En general, los interhalógenos diatómicos exhiben propiedades intermedias entre sus halógenos precursores. Sin embargo, cuando la electronegatividad de X e Y difieren de manera apreciable, el enlace X–Y es más fuerte que la media de la fuerza de enlace X–X e Y–Y (*véanse* Ecuaciones 1.32 y 1.33). Esto concuerda con la observación de que, si $\chi^P(X) \ll \chi^P(Y)$, la longitud de enlace X–Y (Tabla 16.3) es menor que la media de d(X–X) y d(Y–Y). En estado sólido, las dos formas α y β de ICl tienen estructura en cadena; en cada forma, hay dos ambientes de ICl (por ejemplo, en α-ICl, las distancias I-Cl son 244 o 237 pm) y existen interacciones intermoleculares significativas con separaciones I····Cl de 300-308 pm. El IBr sólido tiene una estructura similar (**16.9**) aunque difiere del ICl en que éste contiene contactos intermoleculares I····Cl, I····I y Cl····Cl, mientras que IBr solo tiene contactos I····Br. Compárense estas estructuras con las de la Figura 16.5.



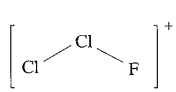
(16.9)

El monofluoruro de cloro (del que se dispone comercialmente) actúa como un potente agente de fluoración y oxidación (por ejemplo, Reacción 16.19); la adición oxidativa a SF_4 se mostró en la Figura 15.12. Puede comportarse como un dador (Ecuación 16.20) o un aceptor de fluoruro (Ecuación 16.21). La estructura de $[Cl_2F]^+$ (**16.10**) y $[ClF_2]^-$ (**16.11**) puede razonarse utilizando el modelo RPECV. Monocloruro y monobromuro de yodo son menos reactivos que ClF, pero es de importancia el hecho de que, *en disolventes polares*, ICl es una fuente de I^+ y yoda compuestos aromáticos.

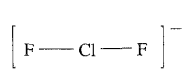
$$W + 6ClF \rightarrow WF_6 + 3Cl_2 \qquad (16.19)$$

$$2ClF + AsF_5 \rightarrow [Cl_2F]^+[AsF_6]^- \qquad (16.20)$$

$$ClF + CsF \rightarrow Cs^+[ClF_2]^- \qquad (16.21)$$



(16.10)



(16.11)

Con excepción de I_2Cl_6, los interhalógenos superiores contienen F y son muy reactivos, explotando o reaccionando violentamente con agua o compuestos orgánicos; el ClF_3 incluso inflama el amianto. A pesar de estos peligros, son valiosos agentes de fluoración, por ejemplo el ClF_3, muy reactivo, convierte metales, cloruros metálicos y óxidos metálicos en fluoruros metálicos. Uno de sus principales usos es en el reprocesado de combustible nuclear (*véase* Sección 2.2) para la formación de UF_6 (Reacción 16.22).

$$U + 3ClF_3 \xrightarrow{\Delta} UF_6 + 3ClF \qquad (16.22)$$

La reactividad en general disminuye en la secuencia $ClF_n > BrF_n > IF_n$ y en una serie que tenga halógenos comunes, el compuesto con el valor más alto de n es el más reactivo, por ejemplo $BrF_5 > BrF_3 > BrF$. En línea con esta tendencia está el uso del IF_5 como agente de fluoración relativamente suave en química orgánica.

Hemos visto ya la autoionización del BrF_3 y su uso como disolvente no acuoso (*véase* Sección 8.10). Hay alguna evidencia de la autoionización del IF_5 (Ecuación 16.23), pero pocas para apoyar procesos similares en otros interhalógenos.

$$2IF_5 \rightleftharpoons [IF_4]^+ + [IF_6]^- \qquad (16.23)$$

Las Reacciones 16.20 y 16.21 mostraban la capacidad como dador y aceptor de fluoruro del ClF. Todos los interhalógenos superiores experimentan reacciones análogas, aunque ClF_5 no forma complejos estables a 298 K con fluoruros de metales alcalinos pero sí que reacciona con CsF o $[Me_4N]F$ a temperatura baja para dar sales que contienen $[ClF_6]^-$. Se dan ejemplos en las Ecuaciones 8.42 y 16.24-16.28.

$$NOF + ClF_3 \rightarrow [NO]^+[ClF_4]^- \qquad (16.24)$$

$$CsF + IF_7 \rightarrow Cs^+[IF_8]^- \qquad (16.25)$$

$$IF_3 \xrightarrow{[Me_4N]F} [Me_4N]^+[IF_4]^- \xrightarrow{[Me_4N]F} [Me_4N]_2^+[IF_5]^{2-} \qquad (16.26)$$

$$ClF_3 + AsF_5 \rightarrow [ClF_2]^+[AsF_6]^- \qquad (16.27)$$

$$IF_5 + 2SbF_5 \rightarrow [IF_4]^+[Sb_2F_{11}]^- \qquad (16.28)$$

La elección de un catión grande (por ejemplo, Cs^+, $[NMe_4]^+$) para estabilizar los aniones $[XY_n]^-$ se deduce de considerar energías de red; *véanse* también Sección 10.5 y 23.4. La descomposición térmica de sales de $[XY_n]^-$ conduce a la sal haluro de energía de red más elevada, por ejemplo Reacción 16.29.

$$Cs[ICl_2] \xrightarrow{\Delta} CsCl + ICl \qquad (16.29)$$

Mientras que $[IF_6]^+$ puede prepararse por tratamiento de IF_7 con un aceptor de fluoruro (por ejemplo, AsF_5), $[ClF_6]^+$ o $[BrF_6]^+$ deben prepararse a partir de ClF_5 o BrF_5 utilizando un oxidante muy fuerte porque no se conocen ClF_7 y BrF_7. La Reacción 16.30 ilustra el uso de $[KrF^+]$ para oxidar Br(V) a Br(VII); $[ClF_6]^+$ puede prepararse por una reacción similar o utilizando PtF_6 como oxidante. Sin embargo, PtF_6 no es un oxidante lo suficientemente fuerte para oxidar BrF_5. En la Reacción 16.31, la especie oxidante activa es $[NiF_3]^+$.[†] Este catión se forma *in situ* en el sistema $Cs_2[NiF_6]/AsF_5/HF$ y es un agente de fluoración oxidativo más potente que PtF_6.

Tabla 16.4 Estructura de interhalógenos seleccionados y aniones y cationes derivados. Todos están de acuerdo con la teoría RPECV.

Forma	Ejemplos
Lineal	$[ClF_2]^-$, $[IF_2]^-$, $[ICl_2]^-$, $[IBr_2]^-$
Angular	$[ClF_2]^+$, $[BrF_2]^+$, $[ICl_2]^+$
Forma de T[‡]	ClF_3, BrF_3, IF_3, ICl_3
Plano-cuadrada	$[ClF_4]^-$, $[BrF_4]^-$, $[IF_4]^-$, $[ICl_4]^-$
Balancín, **16.12**	$[ClF_4]^+$, $[BrF_4]^+$, $[IF_4]^+$
Piramidal-cuadrada	ClF_5, BrF_5, IF_5
Plano-pentagonal	$[IF_5]^{2-}$
Octaédrica	$[ClF_6]^+$, $[BrF_6]^+$, $[IF_6]^+$
Bipiramidal-pentagonal	IF_7
Antiprismática-cuadrada	$[IF_8]^-$

[‡] Los datos de difracción de rayos X a baja temperatura demuestran que el ClF_3 contiene moléculas discretas en forma de T, pero en BrF_3 e IF_3 sólidos hay puentes X–F---X intermoleculares que originan esferas de coordinación no diferentes a las de $[BrF_4]^-$ y $[IF_5]^{2-}$.

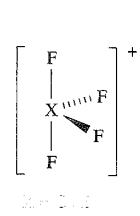
$$[KrF]^+[AsF_6]^- + BrF_5 \rightarrow [BrF_6]^+[AsF_6]^- + Kr \qquad (16.30)$$

$$Cs_2[NiF_6] + 5AsF_5 + XF_5 \xrightarrow[213\ K\ \text{calentado a}\ 263\ K]{\text{HF anhidro}} [XF_6][AsF_6] + Ni(AsF_6)_2 + 2CsAsF_6$$

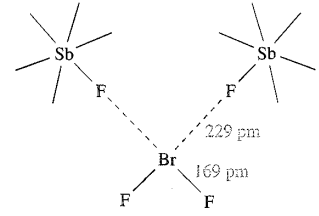
$$(X = Cl, Br) \qquad (16.31)$$

La Reacción 16.32 pone de manifiesto además el uso de un fluoruro de gas noble en la síntesis de interhalógenos; a diferencia de la Reacción 16.26, esta ruta a $[Me_4N][IF_4]$ evita el uso de IF_3, térmicamente inestable.

$$2XeF_2 + [Me_4N]I \xrightarrow{242\ K;\ \text{calentar a}\ 298\ K} [Me_4N][IF_4] + 2Xe \qquad (16.32)$$



(16.12)



(16.13)

En general, las estructuras observadas de aniones y cationes interhalogenados (Tabla 16.4) están de acuerdo con la teoría RPECV, pero $[BrF_6]^-$ es un octaedro regular y aquí encajan argumentos que recuerdan los utilizados en la Sección 15.7 para razonar las estructuras de $[SeCl_6]^{2-}$ y $[TeCl_6]^{2-}$. Los datos de

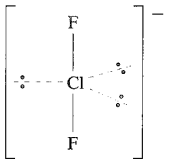
[†] Para detalles de la formación de $[NiF_3]^+$, *véase*: T. Schroer and K. O. Christe (2001) *Inorganic Chemistry*, vol. 40, p. 2415.

espectroscopía Raman sugieren que $[ClF_6]^-$ es isoestructural de $[BrF_6]^-$. Por otra parte, el espectro vibracional de $[IF_6]^-$ muestra que no es un octaedro regular; sin embargo, en la escala de tiempo de ^{19}F-RMN, $[IF_6]^-$ es estereoquímicamente no rígido. La diferencia entre la estructura de $[BrF_6]^-$ y $[IF_6]^-$ puede explicarse en términos de la diferencia en el tamaño del átomo central (*véase*).

De especial interés en la Tabla 16.4 es $[IF_5]^{2-}$. Solo se conocen dos ejemplos de especies XY_n pentagonales planas, siendo la otra $[XeF_5]^-$ (*véase*). En sales como $[BrF_2][SbF_6]$, $[ClF_2][SbF_6]$ y $[BrF_4][Sb_2F_{11}]$, hay una apreciable interacción catión-anión; el diagrama **16.13** se centra en el ambiente del Br en la estructura en estado sólido de $[BrF_2][SbF_6]$.

Enlace en iones $[XY_2]^-$

En la Sección 4.7, utilizamos la teoría de orbitales moleculares para describir el enlace en XeF_2 y desarrollamos una representación que daba un orden de enlace de $\frac{1}{2}$ por cada enlace Xe–F. En términos de electrones de valencia, XeF_2 es isoelectrónico de $[ICl_2]^-$, $[IBr_2]^-$, $[ClF_2]^-$ y aniones relacionados y todos tienen estructura lineal. El enlace en estos aniones puede considerarse similar al de XeF_2 sugiriendo así enlaces X–Y débiles. Esto contrasta con la representación hipervalente localizada que surge de una estructura como la **16.14**. La evidencia de enlaces débiles viene dada por las longitudes de enlace X–Y (por ejemplo, 255 pm en $[ICl_2]^-$ comparada con 232 en ICl) y los números de onda de tensión de enlace X–Y (por ejemplo, 267 y 222 cm^{-1} para tensión simétrica y asimétrica de $[ICl_2]^-$ comparado con 384 cm^{-1} en ICl).



(16.13)

Cationes polihalógeno

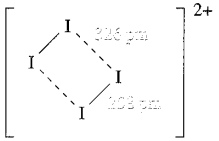
Además de los cationes interhalógeno descritos anteriormente, los cationes homonucleares $[Br_2]^+$, $[I_2]^+$, $[Cl_3]^+$, $[Br_3]^+$, $[I_3]^+$, $[Br_5]^+$, $[I_5]^+$ y $[I_4]^{2+}$ se conocen bien. $[I_7]^+$ existe pero no está bien caracterizado. Los cationes $[Br_2]^+$ y $[I_2]^+$ pueden obtenerse por oxidación de los correspondientes halógenos (Ecuaciones 16.33, 16.34 y 8.15).

$$Br_2 + SbF \xrightarrow{SbF_5} [Br_2]^+[Sb_3F_{16}]^- \qquad (16.33)$$

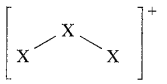
$$2I_2 + S_2O_6F_2 \xrightarrow{SO_2ClF} 2[I_2]^+[SO_3F]^- \qquad (16.34)$$

Al pasar de X_2 al correspondiente $[X_2]^+$, el enlace se acorta, lo que es consistente con la pérdida de un electrón de un orbital antienlazante (*véase*). En $[Br_2]^+[Sb_3F_{16}]^-$, la distancia Br–Br es 215 pm y en $[I_2]^+[Sb_2F_{11}]^-$ la longitud de enlace I–I es 258 pm (compárense valores de X_2 en la Figura 16.5).

En consecuencia, el número de onda de tensión aumenta, por ejemplo 368 cm^{-1} en $[Br_2]^+$ comparado con 320 cm^{-1} en Br_2. Los cationes son paramagnéticos y $[I_2]^+$ dimeriza a 193 K para dar $[I_4]^{2+}$ (**16.15**); la estructura se ha determinado para la sal $[I_4][Sb_3F_{16}][SbF_6]$ y exhibe una importante interacción catión-anión.

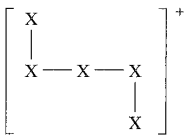


(16.15)



(16.16)

Los cationes $[Cl_3]^+$, $[Br_3]^+$ y $[I_3]^+$ son angulares (**16.16**) como era de esperar por la teoría RPECV y las longitudes de enlace X–X son similares a las de X_2 gas, en concordancia con enlaces sencillos. Las Reacciones 16.35 y 16.36 pueden utilizarse para preparar sales de $[Br_3]^+$ y $[I_3]^+$ y el uso de una concentración más elevada de I_2 en la mezcla I_2/AsF_5 conduce a la formación de $[I_5]^+$ (*véase*). Los iones $[I_5]^+$ y $[Br_5]^+$ son estructuralmente similares (**16.17**) con $d(X–X)_{terminal} < d(X–X)_{no\ terminal}$, por ejemplo en $[I_5]^+$, las distancias son 264 y 289 pm.



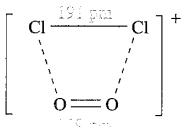
(16.17)

$$3Br_2 + 2[O_2]^+[AsF_6]^- \rightarrow 2[Br_3]^+[AsF_6]^- + 2O_2 \qquad (16.35)$$

$$3I_2 + 3AsF_5 \xrightarrow{\text{en } SO_2 \text{ líquido}} 2[I_3]^+[AsF_6]^- + AsF_3 \qquad (16.36)$$

Incluso utilizando oxidantes extraordinariamente potentes tales como $[O_2]^+$, no ha sido posible obtener (hasta ahora) el ion $[Cl_2]^+$ libre por oxidación de Cl_2. Cuando el Cl_2 reacciona con $[O_2]^+[SbF_6]^-$ en HF a baja temperatura, el producto es $[Cl_2O_2]^+$ (**16.18**) que se describe mejor como un complejo de transferencia de carga de $[Cl_2]^+$ y O_2. Utilizando IrF_6 como oxidante, tiene lugar la Reacción 16.37. El $[Cl_4][IrF_6]$ azul se descompone a 195 K para dar sales de $[Cl_3]^+$, pero los datos de difracción de rayos X a 153 K muestran que el ion $[Cl_4]^+$ es análogo estructuralmente a **16.15** (Cl–Cl = 194 pm, Cl···Cl = 294 pm).

$$2Cl_2 + IrF_6 \xrightarrow[<193\ K]{HF\ soluble} [Cl_4]^+[IrF_6]^- \qquad (16.37)$$

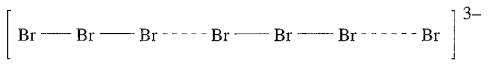


(16.18)

Aniones polihaluro

De los elementos del grupo 17, el yodo forma la mayor variedad de iones polihaluro homonucleares: $[I_3]^-$, $[I_4]^{2-}$, $[I_5]^-$, $[I_7]^-$, $[I_8]^{2-}$, $[I_9]^-$, $[I_{10}]^{4-}$, $[I_{12}]^{2-}$, $[I_{16}]^{2-}$, $[I_{16}]^{4-}$, $[I_{22}]^{4-}$ y $[I_{29}]^{3-}$. Los intentos para preparar $[F_3]^-$ han fracasado, pero $[Cl_3]^-$ y $[Br_3]^-$ son bien conocidos y también se tienen datos de $[Br_4]^{2-}$ y $[Br_8]^{2-}$. El ion $[I_3]^-$ se forma cuando se disuelve I_2 en disoluciones acuosas que contienen ion yoduro. Tiene estructura lineal y, en estado sólido, las dos longitudes de enlace I–I pueden ser iguales (por ejemplo, 290 pm en $[Ph_4As][I_3]$ o distintas (por ejemplo, 283 y 303 pm en $Cs[I_3]$). Este último indica algo parecido a una entidad $[I\text{–}I\cdots I]^-$ (compárese con I–I = 266 pm en I_2); en los iones poliyoduro superiores, las diferentes distancias de enlace I–I señalan estructuras descritas en términos de una asociación entre unidades I_2, I^- e $[I_3]^-$ como muestran los ejemplos de la Figura 16.7. Esto refleja sus orígenes ya que los poliyoduros superiores se forman por cristalización de disoluciones que contienen I_2 e I^-. Los detalles de las estructuras en estado sólido de los aniones dependen del catión, por ejemplo aunque normalmente tiene forma de V, $[I_5]^-$ lineal también se ha observado en estado sólido.

Se han llevado a cabo menos estudios de iones polibromuro. Se conocen muchas sales con $[Br_3]^-$, y se ha observado la asociación en estado sólido de $[Br_3]^-$ y Br^- para dar lugar a la especie lineal **16.19**. El ion $[Br_8]^{2-}$ es análogo estructural de $[I_8]^{2-}$ (Figura 16.7) con distancias de enlace Br–Br que indican una asociación entre unidades Br_2 y $[Br_3]^-$ en el cristal.



(16.19)

Ejemplos de iones poliyodobromuro son $[I_2Br_3]^-$ y $[I_3Br_4]^-$. En la sal de 2,2′-bipiridinio, $[I_2Br_3]^-$ tiene forma de V como $[I_5]^-$ (Figura 16.7a), mientras que en la sal de $[Ph_4P]^+$, $[I_3Br_4]^-$ se parece a $[I_7]^-$ (Figura 16.7b). Tanto $[I_2Br_3]^-$ como $[I_3Br_4]^-$ pueden describirse como unidades IBr conectadas por un ion Br^-.

16.8 Óxidos y oxofluoruros de cloro, bromo y yodo

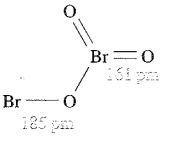
Óxidos

Los fluoruros de oxígeno se describieron en la Sección 15.7. El yodo es el único halógeno que forma un óxido que es *termodinámicamente estable* respecto a la descomposición en sus elementos (Ecuación 16.38). Los óxidos de cloro y bromo son materiales peligrosos con tendencia a explotar.

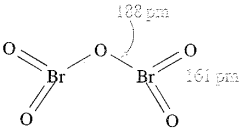
$$I_2 + \tfrac{5}{2}O_2 \rightarrow I_2O_5 \qquad \Delta H_f^\circ\ (298\ K) = -158.1\ kJ\ mol^{-1} \qquad (16.38)$$

Los óxidos de cloro, aunque no son difíciles de preparar, son todos propensos a descomponerse con explosión. De los óxidos de Br (que son muy inestables) se conoce mucho menos que de los de Cl y yodo, aunque recientemente se han preparado Br_2O_3 (**16.20**) y Br_2O_5 (**16.21**) de forma inequívoca (Esquema 16.39) y han sido caracterizados estructuralmente. Los centros de Br(V) son piramidal-trigonales y en Br_2O_5, los grupos BrO_2 están eclipsados.

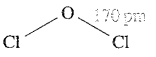
$$Br_2 \xrightarrow{O_3,\ 195\ K} Br_2O_3 \xrightarrow{O_3,\ 195\ K} Br_2O_5 \qquad (16.39)$$



(16.20)



(16.21)



(16.22)

El monóxido de dicloro, Cl_2O (**16.22**), se obtiene como un gas amarillo-marrón por acción de Cl_2 sobre óxido de mercurio(II) o carbonato de sodio húmedos (Ecuaciones 16.40 y 16.41); licúa a ≈277 K y explota al calentarlo. Se hidroliza a ácido hipoclo-

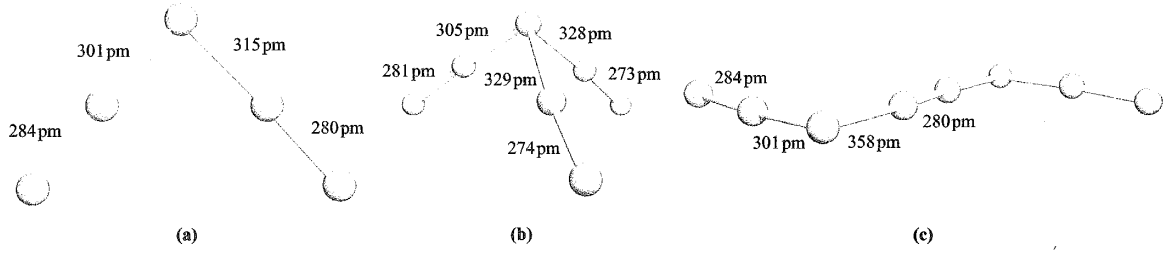


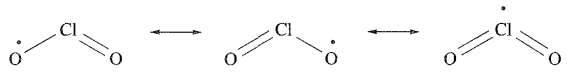
Fig. 16.7 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $[I_5]^-$ en $[Fe(S_2CNEt_2)_3][I_5]$ [C. L. Raston *et al.* (1980) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 1928], (b) $[I_7]^-$ en $[Ph_4P][I_7]$ [R. Poli *et al.* (1992) *Inorg. Chem.*, vol. 31, p. 3165] y (c) $[I_8]^{2-}$ en $[C_{10}H_8S_8]_2[I_3][I_8]_{0.5}$ [M. A. Beno *et al.* (1987) *Inorg. Chem.*, vol. 26, p. 1912].

roso (Ecuación 16.39) y es formalmente el anhidrido de este ácido (*véase* [illegible]).

$$2Cl_2 + 3HgO \rightarrow Cl_2O + Hg_3O_2Cl_2 \qquad (16.40)$$

$$2Cl_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2NaHCO_3 + 2NaCl + Cl_2O \qquad (16.41)$$

$$Cl_2O + H_2O \rightarrow 2HOCl \qquad (16.42)$$



Cl—O = 147 pm; [illegible]

(16.23)

El dióxido de cloro, ClO_2 (**16.23**) es un gas amarillo (pe 283 K) que se produce en la reacción peligrosísima entre clorato de potasio, $KClO_3$ y H_2SO_4 concentrado. La Reacción 16.43 es un método de síntesis más seguro; industrialmente se utiliza la Reacción 16.44; el ClO_2 se utiliza para blanquear harina y pulpa de papel (*véase* [illegible]) y en el tratamiento de aguas. Su aplicación como blanqueador en la industria del papel ha aumentado (*véase* [illegible]).

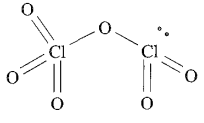
$$2KClO_3 + 2H_2C_2O_4 \rightarrow K_2C_2O_4 + 2ClO_2 + 2CO_2 + 2H_2O \qquad (16.43)$$

$$2NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2NaHSO_4 + 2ClO_2 \qquad (16.44)$$

A pesar de ser un radical, el ClO_2 no muestra tendencia a dimerizar. Se disuelve en agua sin alterarse, pero se hidroliza lentamente a HCl y $HClO_3$, reacción que implica el radical $ClO^{\cdot}$. En disolución alcalina, la hidrólisis es rápida (Ecuación 16.45). El ozono reacciona con ClO_2 a 273 K para formar Cl_2O_6, un líquido rojo oscuro que también se prepara por la Reacción 16.46.

$$2ClO_2 + 2[OH]^- \rightarrow [ClO_3]^- + [ClO_2]^- + H_2O \qquad (16.45)$$

$$ClO_2F + HClO_4 \rightarrow Cl_2O_6 + HF \qquad (16.46)$$



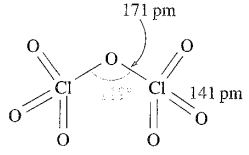
(16.24)

La Reacción 16.46 y la hidrólisis del Cl_2O_6 a clorato y perclorato sugieren que tiene la estructura **16.24** y que es el anhidrido mixto de $HClO_3$ y $HClO_4$. El espectro IR del Cl_2O_6 aislado en matriz está de acuerdo con dos centros de Cl no equivalentes. El sólido contiene iones $[ClO_2]^+$ y $[ClO_4]^-$. El Cl_2O_6 es inestable con respecto a la descomposición en ClO_2 y $O_2^{\cdot}$ y, con H_2O, tiene lugar la Reacción 16.47. El óxido $ClOClO_3$ es el anhidrido de ácido mixto de HOCl y $HClO_4$ y se prepara por la Reacción 16.48.

$$Cl_2O_6 + H_2O \rightarrow HClO_4 + HClO_3 \qquad (16.47)$$

$$Cs[ClO_4] + ClSO_3F \rightarrow Cs[SO_3F] + ClOClO_3 \qquad (16.48)$$

El anhidrido del ácido perclórico es Cl_2O_7 (**16.25**), un líquido explosivo, aceitoso (pe $\approx$353 K) que se prepara por deshidratación de $HClO_4$ con óxido de fósforo(V) a baja temperatura.



(16.25)

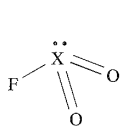
A diferencia de Br_2O_5 que es térmicamente inestable, I_2O_5 es estable a 573 K. Es un sólido higroscópico blanco, que se prepara por deshidratación de ácido yódico; la reacción se invierte cuando el I_2O_5 se disuelve en agua (Ecuación 16.49). El I_2O_5 se utiliza en el análisis de CO (*véase* [illegible]).

$$I_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HIO_3 \qquad (16.49)$$

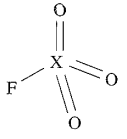
En estado sólido, I_2O_5 está relacionado estructuralmente con Br_2O_5 (**16.21**), con la diferencia de que tiene una conformación alternada, probablemente como resultado de interacciones intermoleculares extensas (I···O $\leqslant$ 223 pm).

Oxofluoruros

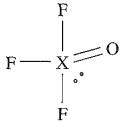
Existen varias familias de óxidos de halógeno con enlaces X–F: FXO_2 (X = Cl, Br, I) FXO_3 (X = Cl, Br, I), F_3XO X = Cl, Br, I), F_3XO_2 (X = Cl, I) y F_5IO; también se conoce FClO, térmicamente inestable. Sus estructuras están de acuerdo con la teoría RPECV (**16.26-16.31**).



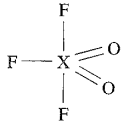
(16.26)



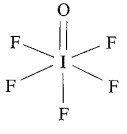
(16.27)



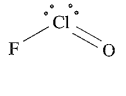
(16.28)



(16.29)



(16.30)



(16.31)

El fluoruro de clorilo, $FClO_2$, es un gas incoloro (pe 267 K) y puede prepararse por reacción de F_2 con ClO_2. Se hidroliza a $HClO_3$ y HF y actúa como dador de fluoruro para SbF_5 (Ecuación 16.50) y como aceptor de fluoruro con CsF (Ecuación 16.51).

$$FClO_2 + SbF_5 \rightarrow [ClO_2]^+[SbF_6]^- \qquad (16.50)$$

$$CsF + FClO_2 \rightarrow Cs^+[F_2ClO_2]^- \qquad (16.51)$$

El fluoruro de perclorilo, $FClO_3$, (pe 226 K, ΔH_f° (298 K) = $= -23.8$ kJ mol^{-1}) es sorprendentemente estable y descompone solo por encima de 673 K. Puede prepararse por la Reacción 16.52 o tratando $KClO_3$ con F_2.

$$KClO_4 + 2HF + SbF_5 \rightarrow FClO_3 + KSbF_6 + H_2O \qquad (16.52)$$

Los álcalis atacan el $FClO_3$ solo de manera lenta, incluso a 500 K. El fluoruro de perclorilo es un agente de fluoración suave y se ha utilizado en la preparación de esteroides fluorados. Tam-

bién es un oxidante fuerte a temperatura elevada, por ejemplo oxida SF_4 a SF_6. La Reacción 16.53 ilustra su reacción con un nucleófilo orgánico. A diferencia de $FClO_2$, $FClO_3$ no se comporta como un dador o aceptor de fluoruro.

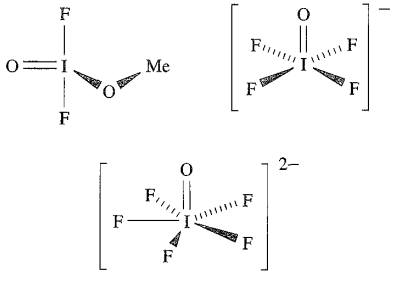
$$C_6H_5Li + FClO_3 \rightarrow LiF + C_6H_5ClO_3 \qquad (16.53)$$

La reacción entre F_2 y Cl_2O a baja temperatura conduce a F_3ClO (pf 230 K, pe 301 K, $\Delta_f H^\circ$ (298 K) = -148 kJ mol^{-1}) que se descompone a 570 K en ClF_3 y O_2. Las reacciones de F_3ClO con CsF y SbF_5 muestran su capacidad para aceptar o ceder F^-, produciendo $[F_4ClO]^-$ y $[F_2ClO]^+$, respectivamente.

El único representante de la familia de oxofluoruros neutros F_5XO es F_5IO, producido cuando reacciona IF_7 con agua; no experimenta fácilmente una reacción posterior con H_2O. Otra reacción digna de mencionar es la de F_5IO con $[Me_4N]F$ en la cual se forma el ion bipiramidal pentagonal $[F_6IO]^-$; los datos de difracción de rayos X demuestran que el átomo de oxígeno está en posición axial y que los átomos de F ecuatoriales son esencialmente coplanares, a diferencia del doblamiento observado en IF_7 (*véase*). El $[F_5IO]^{2-}$ piramidal pentagonal se forma como sal de Cs^+ al calentar CsF, I_2O_5 e IF_5 a 453 K. La estequiometría de la reacción debe ser controlada para impedir que se forme $[F_4IO]^-$ como producto principal.

Ejercicios de autoevaluación

1. Razonar cada una de las siguientes estructuras en términos de la teoría RPECV.



2. Confirmar que el ion $[IOF_5]^{2-}$ (la estructura se da arriba) tiene simetría C_{5v}.

3. ¿A qué grupo puntual pertenecen los siguientes fluoruros: BrF_5, $[BrF_4]^-$, $[BrF_6]^+$? Suponer que las estructuras son regulares. [*Respuesta* C_{4v}; D_{4h}; O_h.]

16.9 Oxoácidos y sus sales

Ácido hipofluoroso, HOF

El flúor es especial entre los halógenos por no formar especies en las que tenga un estado de oxidación formal distinto de -1. El único oxoácido conocido es el ácido hipofluoroso, HOF, que es inestable y no se ioniza en agua sino que reacciona según la Ecuación 16.54; no se conocen sales. Se obtiene haciendo pasar F_2 sobre hielo a 230 K (Ecuación 16.55) y condensando el gas producido. A 298 K, el HOF se descompone rápidamente (Ecuación 16.56).

$$HOF + H_2O \rightarrow H_2O_2 + HF \qquad (16.54)$$

$$F_2 + H_2O \xrightarrow{230\ K} HOF + HF \qquad (16.55)$$

$$2HOF \rightarrow 2HF + O_2 \qquad (16.56)$$

Oxoácidos de cloro, bromo y yodo

La Tabla 16.5 recoge las familias de oxoácidos conocidos para Cl, Br e I. Los ácidos hipohalosos, HOX, se obtienen en disolución acuosa por la Reacción 16.57 (compárense las Reacciones 16.40 y 16.42).

$$2X_2 + 3HgO + H_2O \rightarrow Hg_3O_2X_2 + 2HOX \qquad (16.57)$$

No se conoce ninguno como compuesto aislado, pero, en disolución acuosa, actúan como ácidos débiles (valores de pK_a: HOCl, 4.53; HOBr, 8.69; HOI, 10.64). Pueden aislarse sales de hipoclorito tales como NaOCl, KOCl y $Ca(OCl)_2$ (Ecuación 16.58); NaOCl puede cristalizarse a partir de una disolución obtenida por electrólisis de NaCl acuoso de manera que el Cl_2 desprendido en el ánodo se mezcle con el NaOH producido en el cátodo. Los hipocloritos con oxidantes fuertes y en presencia de álcali convierten $[IO_3]^-$ en $[IO_4]^-$, Cr^{3+} en $[CrO_4]^{2-}$ e incluso Fe^{3+} en $[FeO_4]^{2-}$. El blanqueador en polvo es una mezcla no delicuescente de $CaCl_2$, $Ca(OH)_2$ y $Ca(OCl)_2$ y se fabrica por acción de Cl_2 sobre $Ca(OH)_2$; el NaOCl es un agente blanqueador y un desinfectante.

$$2CaO + 2Cl_2 \rightarrow Ca(OCl)_2 + CaCl_2 \qquad (16.58)$$

Todos los hipohalitos son inestables con respecto a la desproporcionación (Ecuación 16.59); a 298 K, la reacción es lenta para $[OCl]^-$, rápida para $[OBr]^-$ y muy rápida para $[OI]^-$. El hipoclorito de sodio se desproporciona en disolución acuosa (Ecuación 16.60) y hacer pasar Cl_2 a través de álcali acuoso *caliente*

Tabla 16.5 Oxoácidos de cloro, bromo y yodo.

Oxoácidos de cloro		Oxoácidos de bromo		Oxoácidos de yodo	
Ácido hipocloroso	HOCl	Ácido hipobromoso	HOBr	Ácido hipoyodoso	HOI
Ácido cloroso	$HOClO$ ($HClO_2$)				
Ácido clórico	$HOClO_2$ ($HClO_3$)	Ácido brómico	$HOBrO_2$ ($HBrO_3$)	Ácido yódico	$HOIO_2$ (HIO_3)
Ácido perclórico	$HOClO_3$ ($HClO_4$)	Ácido perbrómico	$HOBrO_3$ ($HBrO_4$)	Ácido peryódico	$HOIO_3$ (HIO_4)
				Ácido ortoperyódico	$(HO)_5IO$ (H_5IO_6)

da sales clorato y sales de cloruro en lugar de hipocloritos. Las disoluciones de hipoclorito se descomponen según la Reacción 16.61 en presencia de compuestos de cobalto(II) como catalizadores.

$$3[OX]^- \rightarrow [XO_3]^- + 2X^- \quad (16.59)$$

$$3NaOCl \rightarrow NaClO_3 + 2NaCl \quad (16.60)$$

$$2[OX]^- \rightarrow 2X^- + O_2 \quad (16.61)$$

Al igual que HOCl, el ácido cloroso, $HClO_2$, no se puede aislar pero existe en disolución acuosa y se prepara por la Reacción 16.62; es un ácido débil ($pK_a = 2.0$). El clorito de sodio (utilizado como lejía) se prepara por la Reacción 16.63; el ion clorito tiene la estructura angular **16.32**.

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4(aq) \rightarrow 2HClO_2(aq) + BaSO_4(s) \quad (16.62)$$

$$Na_2O_2 + 2ClO_2 \rightarrow 2NaClO_2 + O_2 \quad (16.63)$$

Cl—O = 157 pm;

(16.32)

Las disoluciones alcalinas de cloritos permanecen inalteradas durante periodos de tiempo largos pero, en presencia de ácido, tiene lugar una descomposición compleja que se resume en la Ecuación 16.64.

$$5HClO_2 \rightarrow 4ClO_2 + H^+ + Cl^- + 2H_2O \quad (16.64)$$

Los ácidos clórico y brómico, $HClO_3$ y $HBrO_3$, son ambos ácidos fuertes pero no pueden aislarse como compuestos puros. Los ácidos acuosos pueden obtenerse según la Reacción 16.65 (compárese con la Reacción 16.62).

$$Ba(XO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2HXO_3 \quad (X = Cl, Br) \quad (16.65)$$

El ácido yódico, HIO_3, es un sólido blanco, estable a temperatura ambiente y se produce haciendo reaccionar I_2O_5 con agua (Ecuación 16.49) o por oxidación de I_2 con ácido nítrico. El ácido yódico cristalino contiene moléculas HIO_3 trigonales, conectadas por enlace de hidrógeno extensivo. En disolución acuosa es un ácido bastante fuerte ($pK_a = 0.77$).

Los cloratos son oxidantes fuertes; comercialmente, se utiliza $NaClO_3$ para la fabricación de ClO_2 y se utiliza como herbicida; el $KClO_3$ tiene aplicaciones en fuegos artificiales y cerillas de seguridad. Los cloratos se producen por electrólisis de salmuera a 340 K, permitiendo que los productos se mezclen eficazmente (Esquema 16.66); las sales de clorato cristalizan de la mezcla.

Electrólisis:

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2[OH]^-$$

Mezclado y desproporción:

$$Cl_2 + 2[OH]^- \longrightarrow Cl^- + [OCl]^- + H_2O$$

$$3[OCl]^- \longrightarrow [ClO_3]^- + 2Cl^-$$

(16.66)

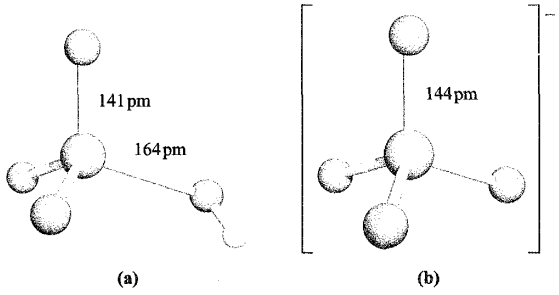


Fig. 16.8 Estructura de (a) ácido perclórico, en el cual un enlace Cl–O es diferente y (b) ion perclorato, en el cual todos los enlaces Cl–O son equivalentes. Código de colores: Cl, verde; O, rojo; H, blanco.

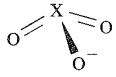
La oxidación anódica de $[OCl]^-$ produce más $[ClO_3]^-$. Los bromatos se preparan, por ejemplo, por la Reacción 16.67 en condiciones alcalinas. La Reacción 16.68 es una síntesis conveniente para KIO_3.

$$KBr + 3KOCl \rightarrow KBrO_3 + 3KCl \quad (16.67)$$

$$2KClO_3 + I_2 \rightarrow 2KIO_3 + Cl_2 \quad (16.68)$$

Bromato y yodato de potasio se utilizan normalmente en el análisis volumétrico. El KIO_3 muy puro es fácil de obtener y la Reacción 16.69 se utiliza como fuente de I_2 para la estandarización de disoluciones de tiosulfato (Reacción 15.113).

$$[IO_3]^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O \quad (16.69)$$



(16.33)

Los iones halato son piramidal-trigonales (**16.33**) aunque, en estado sólido, algunos yodatos metálicos contienen estructuras infinitas en las cuales dos átomos de O de cada ion yodato forman puente con dos centros metálicos.[†] La descomposición térmica de cloratos de metales alcalinos sigue la Reacción 16.70, pero en presencia de un catalizador adecuado, el $KClO_3$ se descompone dando O_2 (Ecuación 15.4). Algunos yodatos (por ejemplo, KIO_3) se descomponen al calentarlos en yodo y O_2, pero otros (por ejemplo, $Ca(IO_3)_2$) dan óxido, I_2 y O_2. Los bromatos se comportan de manera análoga y la interpretación de estas observaciones es un problema difícil de energía y cinética.

$$4[ClO_3]^- \rightarrow 3[ClO_4]^- + Cl^- \quad (16.70)$$

¡Precaución: riesgo de explosión!

El ácido perclórico es el único oxoácido de cloro que puede aislarse y su estructura se muestra en la Figura 16.8a. Es un líquido incoloro (pe 363 K con algo de descomposición), preparado por calentamiento de $KClO_4$ con H_2SO_4 concentrado a pre-

[†] Para una discusión adicional, *véase*: A. F. Wells (1984) *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn, Clarendon Press, Oxford, pp. 327-337.

sión reducida. El ácido perclórico puro es propenso a explotar al calentarlo o en presencia de materia orgánica, pero en disolución diluida $[ClO_4]^-$ es muy difícil de reducir a pesar de los potenciales de reducción mostrados en las Ecuaciones 16.71 y 16.72 (que proporcionan datos termodinámicos pero no cinéticos). El zinc, por ejemplo, simplemente desprende H_2 y el ion yoduro no tiene efecto. La reducción de Cl^- puede lograrse con Ti(III) en disolución ácida o con Fe(II) en presencia de álcali.

$$[ClO_4]^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons [ClO_3]^- + H_2O \qquad E^\circ = +1.19\ V \quad (a\ pH\ 0) \qquad (16.71)$$

$$[ClO_4]^- + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons Cl^- + 4H_2O \qquad E^\circ = +1.39\ V \quad (a\ pH\ 0) \qquad (16.72)$$

El ácido perclórico es un ácido muy fuerte en disolución acuosa (*véase*). Aunque $[ClO_4]^-$ (Figura 16.8b) forma de hecho complejos con cationes metálicos, la tendencia a hacerlo es menor que en otros aniones comunes. En consecuencia, una disolución de $NaClO_4$ es un medio estándar para el estudio de equilibrios iónicos en sistemas acuosos. Todos los percloratos de metales alcalinos pueden obtenerse por desproporción de cloratos (Ecuación 16.70) en condiciones cuidadosamente controladas; las trazas de impurezas pueden catalizar la descomposición a cloruro y O_2. *Las sales de perclorato son potencialmente explosivas y deben manejarse con un cuidado especial*; las mezclas de perclorato de amonio y aluminio son propelentes estándar de misiles, por ejemplo en lanzaderas espaciales. Cuando se calienta $KClO_4$ da KCl y O_2, aparentemente sin la formación intermedia de $KClO_3$. El perclorato de plata, como las sales de plata de algunos otros ácidos muy fuertes (por ejemplo, $AgBF_4$, $AgSbF_6$ y AgO_2CCF_3), es soluble en muchos disolventes orgánicos incluyendo C_6H_6 y Et_2O debido a la formación de complejos entre Ag^+ y las moléculas orgánicas.

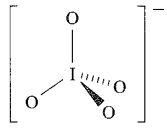
El mejor método de preparación de ion perbromato es mediante la Reacción 16.73. Puede utilizarse el intercambio catiónico (*véase*) para dar $HBrO_4$, pero no se ha podido aislar el ácido anhidro.

$$[BrO_3]^- + F_2 + 2[OH]^- \rightarrow [BrO_4]^- + 2F^- + H_2O \qquad (16.73)$$

El perbromato de potasio ha sido caracterizado estructuralmente y contienen iones tetraédricos $[BrO_4]^-$ (Br–O = 161 pm). Los datos termoquímicos muestran que $[BrO_4]^-$ (Semirreacción 16.74) es un agente oxidante ligeramente más fuerte que $[ClO_4]^-$ o $[IO_4]^-$ en las mismas condiciones. Sin embargo, las oxidaciones con $[BrO_4]^-$ (así como con $[ClO_4]^-$) son lentas en disolución neutra diluida, pero más rápidas a acidez más elevada.

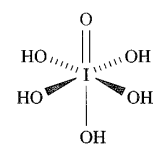
$$[BrO_4]^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons [BrO_3]^- + H_2O \qquad E^\circ = +1.76\ V \quad (a\ pH\ 0) \qquad (16.74)$$

Se conocen varios ácidos peryódicos y peryodatos; La Tabla 16.5 incluye el ácido peryódico, HIO_4 y el ácido ortoperyódico, H_5IO_6 (compárese con H_6TeO_6, Sección 15.9). La oxidación de KIO_3 con hipoclorito alcalino caliente da $K_2H_3IO_6$ que se transforma en KIO_4 con ácido nítrico; el tratamiento con álcali concentrado da $K_4H_2I_2O_{10}$ y la deshidratación de éste a 353 K conduce a $K_4I_2O_9$. Aparte de $[IO_4]^-$ (**16.34**) y $[IO_5]^{3-}$ y $[HIO_5]^{2-}$ (que son piramidales de base cuadrada), los ácidos peryódicos e iones peryodato presentan centros de I octaédricos, por ejemplo H_5IO_6 (**16.35**), $[H_2I_2O_{10}]^{4-}$ (**16.36**) y $[I_2O_9]^{4-}$ (**16.37**).



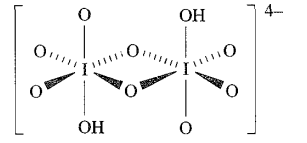
I–O = 178 pm

(16.34)



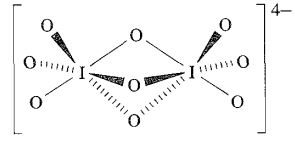
I–O(terminal) = 178 pm
I–OH = 189 pm

(16.35)



I–O(terminal) = 181 pm
I–O(puente) = 200 pm
I–OH = 198 pm

(16.36)



I–O(terminal) = 177 pm
I–O(puente) = 201 pm

(16.37)

La relación entre estos iones puede expresarse por medio de los Equilibrios 16.75 y, por tanto, las disoluciones acuosas de peryodatos no son sistemas sencillos.

$$\left.\begin{aligned} &[H_3IO_6]^{2-} + H^+ \rightleftharpoons [IO_4]^- + 2H_2O \\ &2[H_3IO_6]^{2-} \rightleftharpoons 2[HIO_5]^{2-} + 2H_2O \\ &2[HIO_5]^{2-} \rightleftharpoons [H_2I_2O_{10}]^{4-} \rightleftharpoons [I_2O_9]^{4-} + H_2O \end{aligned}\right\} \qquad (16.75)$$

El ácido ortoperyódico se obtiene por oxidación electrolítica de ácido yódico o añadiendo ácido nítrico concentrado a $Ba_5(IO_6)_2$, preparado según la Reacción 16.76.

$$5Ba(IO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} Ba_5(IO_6)_2 + 4I_2 + 9O_2 \qquad (16.76)$$

El calentamiento de H_6IO_6 lo deshidrata, primero a $H_4I_2O_9$ y después a HIO_4. En disolución acuosa, H_6IO_6 ($pK_a = 3.3$) y HIO_4 ($pK_a = 1.64$) se comportan como ácidos bastante débiles. El peryodato oxida el yoduro (Ecuación 16.77) *rápidamente* incluso en disolución neutra (compárese el efecto de clorato y bromato); libera O_2 ozonizado de disolución ácida caliente y oxida Mn(II) a $[MnO_4]^-$.

$$[IO_4]^- + 2I^- + H_2O \rightarrow [IO_3]^- + I_2 + 2[OH]^- \qquad (16.77)$$

16.10 Química en disolución acuosa

En esta sección, nos ocuparemos principalmente de procesos redox en disolución acuosa; *véase* para una lista de temas relevantes ya tratados en el libro. Los valores de E° para las Semirreacciones 16.78 pueden medirse directamente para X = Cl, Br e I (Tabla 16.1) y su magnitud está determinada por la energía del enlace X–X (Figura 16.3), la afinidad electrónica de los átomos de halógeno (Tabla 16.1) y la energía de Gibbs de hidratación estándar de los iones haluro (Tabla 16.1). Esto se puede ver en el Esquema 16.79; para X = Br e I, se necesita una etapa de vaporización adicional para el elemento.

$$\tfrac{1}{2}X_2 + e^- \rightleftharpoons X^- \qquad (16.78)$$

$$\tfrac{1}{2}X_2 \rightarrow X(g) \rightarrow X^-(g) \rightarrow X^-(aq) \qquad (16.79)$$

El dicloro es un oxidante más fuerte en medio acuoso que Br_2 o I_2, en parte por una entalpía de formación más negativa del anión pero, sobre todo, porque el ion Cl^- (que es más pequeño que Br^- o I^-) interacciona más fuertemente con las moléculas de disolvente. (En la formación de sales sólidas, el factor de energía reticular explica de forma análoga por qué las sales cloruro son más exotérmicas que los correspondientes bromuros o yoduros.)

Como el F_2, con agua, desprende O_2 ozonizado, el valor de E° para la Semirreacción 16.78 no tiene realidad física, pero puede estimarse un valor de +2.87 V comparando los cambios de energía para cada etapa del Esquema 16.79 para X = F y Cl y de ahí obtener la diferencia de E° para la Semirreacción 16.78 para X = F y Cl. La mayor parte de la diferencia entre estos valores de E° viene del valor mucho más negativo de ΔG°_{hid} para el ion F^-, más pequeño (Tabla 16.1).

El diyodo es mucho más soluble en disoluciones acuosas de yoduro que en agua. A concentraciones bajas de I_2, la Ecuación 16.80 describe el sistema; K puede obtenerse repartiendo el I_2 entre la fase acuosa y un disolvente inmiscible en agua (por ejemplo, CCl_4).

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons [I_3]^- \qquad K \approx 10^2 \text{ (298 K)} \qquad (16.80)$$

Los diagramas de potencial (calculados parcialmente a partir de datos termoquímicos) para Cl, Br e I aparecen en la Figura 16.9. Como varios de los oxácidos son débiles, el efecto de $[H^+]$ en los valores de algunos de los potenciales de reducción es bastante complicado. Por ejemplo, la desproporción de hipoclorito a clorato y cloruro podría escribirse como el Equilibrio 16.81 sin involucrar protones.

$$3[OCl]^- \rightleftharpoons [ClO_3]^- + 2Cl^- \qquad (16.81)$$

Sin embargo, el hecho de que HOCl sea un ácido débil, mientras que $HClO_3$ y HCl son fuertes (*véase*) significa que, en presencia de iones hidrógeno, $[OCl]^-$ se protona, lo que afecta a la posición del Equilibrio 16.81: HOCl es más estable con respecto a la desproporción que $[OCl]^-$. Por otra parte, la desproporción de clorato a perclorato y cloruro está representada de manera realista por el Equilibrio 16.82. Por los datos de la Figura 16.9, se puede demostrar fácilmente que esta reacción está termodinámicamente favorecida (*véase* al final del capítulo). No obstante, la reacción no tiene lugar en disolución acuosa por algún factor cinético indeterminado.

$$4[ClO_3]^- \rightleftharpoons 3[ClO_4]^- + Cl^- \qquad (16.82)$$

Otro ejemplo de las limitaciones de los datos de la Figura 16.9 es la deducción de que el O_2 debería oxidar I^- y Br^- a pH 0. Además, el hecho de que se desprenda Cl_2 y no O_2 en la electrólisis del ácido clorhídrico es una consecuencia del elevado sobrevoltaje para el desprendimiento de O_2 en la mayoría de las superficies (*véase*). A pesar de algunas limitaciones, la Figura 16.9 proporciona información útil: por ejemplo, las propiedades más fuertemente oxidantes de peryoda-

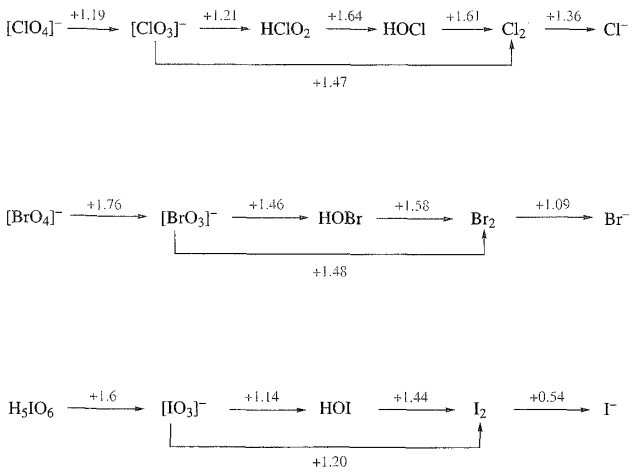


Fig. 16.9 Diagramas de potencial para cloro, bromo y yodo a pH = 0.

to y perbromato que de perclorato cuando estas especies se reducen a iones halato y el poder oxidante más débil de yodato y yodo que de los otros halatos o halógenos, respectivamente.

El hecho de que la Figura 16.9 se refiera solo a *condiciones específicas* se pone claramente de manifiesto al considerar la estabilidad de I(I). El ácido hipoyodoso es inestable con respecto a la desproporción a $[IO_3]^-$ e I_2 y no se forma, por tanto, cuando $[IO_3]^-$ actúa como oxidante en disolución acuosa. Sin embargo, en ácido clorhídrico, HOI experimenta la reacción 16.83.

$$HOI + 2HCl \rightarrow [ICl_2]^- + H^+ + H_2O \qquad (16.83)$$

En estas condiciones, el diagrama de potencial es:

$$[IO_3]^- \xrightarrow{+1.23} [ICl_2]^- \xrightarrow{\Delta} I_2$$

y ahora I(I) es estable con respecto a la desproporción.

Ejemplo resuelto 16.3 Efecto de los sobrepotenciales

Explicar por qué, en la electrólisis de HCl acuoso, el ánodo descarga Cl_2 (o una mezcla de Cl_2 y O_2) en lugar de O_2 aunque los potenciales de electrodo estándar (a pH 0, *véase* Apéndice 11) indican que H_2O se oxida más fácilmente que Cl_2.

Para la reacción del ánodo, las semirreacciones relevantes son:

$$2Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^- \qquad E^\circ = -1.36\ V$$

$$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \qquad E^\circ = -1.23\ V$$

La segunda semirreacción se origina de la electrólisis del agua:

$$2H_2O(l) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$$

El proceso espontáneo es en realidad la reacción *inversa* (es decir, formación de H_2O a partir de H_2 y O_2) y para esta reacción a pH 7, $E_{cel} = 1.23$ V (*véanse* los ejercicios de autoevaluación a continuación). Para realizar la electrólisis de H_2O, la fuente de energía eléctrica debe ser capaz de suministrar un mínimo de 1.23 V. En la práctica, sin embargo, este potencial es insuficiente para producir la electrólisis de H_2O y se necesita un potencial adicional (el *sobrevoltaje*). La magnitud del sobrevoltaje depende de varios factores, siendo uno de ellos la naturaleza de la superficie de los electrodos. Con electrodos de Pt, el sobrevoltaje para la electrólisis de H_2O es ≈ 0.60 V. Así, en la práctica, se descarga Cl_2 (o una mezcla de Cl_2 y O_2) en el ánodo durante la electrólisis de HCl acuoso.

Ejercicios de autoevaluación

1. **Para el siguiente proceso, $E^\circ = 0$ V. Calcular E a pH 7.**

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$$

[Respuesta −0.41 V]

2. **Para el proceso que se da a continuación, $E^\circ = +1.23$ V. Determinar E a pH 7.**

$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$$

[Respuesta +0.82 V]

3. **Utilizando las respuestas a los dos primeros ejercicios, calcular E_{cel} a pH 7 para la reacción global:**

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$$

[Respuesta 1.23 V]

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ❑ oxígeno ozonizado
- ❑ complejo de transferencia de carga
- ❑ banda de transferencia de carga
- ❑ clatrato
- ❑ ion polihaluro

Bibliografía adicional

R. E. Banks, ed. (2000) *Fluorine Chemistry at the Millenium*, Elsevier Science, Amsterdam – Cubre muchos aspectos de la química del flúor incluyendo los fluoruros metálicos, fluoruros de gases nobles, temas biológicos y combustibles nucleares.

D. D. DesMarteau, C. W. Bauknight, Jr and T. E. Mlsna (1994) «Flúor: química inorgánica» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 3, p. 1223 – Una revisión que incluye datos de espectroscopía ^{19}F-RMN.

N. N. Greenwood and A. Earnshaw (1997) *Chemistry of the Elements*, 2nd edn, Butterworth-Heinemann, Oxford – El Capítulo 17 trata de los halógenos con detalle.

J. Shamir (1994) «Cloro, bromo, yodo y astato: química inorgánica» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 2, p. 646 – Perspectiva general de los halógenos más pesados.

A. G. Sharpe (1990) *Journal of Chemical Education*, vol. 67, p. 309 – Revisión sobre la solvatación de iones haluro y su importancia química.

A. F. Wells (1984) *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn, Clarendon Press, Oxford – El Capítulo 9 da una descripción detallada de la estructura de haluros inorgánicos.

A. A. Woolf (1981) *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, vol. 24, p. 1 – Revisión de la termoquímica de los compuestos de flúor.

Temas especiales

E. H. Appelman (1973) *Accounts of Chemical Research*, vol. 6, p. 113 – «Compuestos inexistentes: dos historias»; trata de la historia de los perbromatos y del ácido hipofluoroso.

A. J. Blake, F. A. Devillanova, R. O. Gould, W. S. Li, V. Lippolis, S. Parsons, C. Radek and M. Schröder (1998) *Chemical Society Reviews*, vol. 27, p. 195 – «Automontaje de plantillas en redes de poliyoduro».

K. Seppelt (1997) *Accounts of Chemical Research*, vol. 30, p. 111 – «Óxidos de bromo».

Problemas

16.1 (a) ¿Cuál es el nombre genético común de los elementos del grupo 17? (b) Escribir, por orden, los nombres y símbolos de estos elementos; comprobar la respuesta en las dos primeras páginas de este capítulo. (c) Dar una notación *general* que muestre la configuración electrónica en el estado fundamental para cada elemento.

16.2 (a) Escribir ecuaciones que muestren las reacciones implicadas en la extracción de Br_2 e I_2 a partir de salmuera. (b) ¿Qué reacciones tienen lugar en el proceso Downs y por qué deben mantenerse separados los productos del proceso? (c) En la célula de electrólisis utilizada en la preparación industrial del F_2, se usa un diafragma para separar los productos. Dar una ecuación para la reacción que se produciría en ausencia del diafragma y describir la naturaleza de la reacción.

16.3 Para un átomo dado Y, el enlace Y–F normalmente es más fuerte que el correspondiente enlace Y–Cl. Una excepción es cuando Y es oxígeno (Tabla 15.2). Sugerir una razón para este hecho.

16.4 Explicar brevemente la tendencia en los puntos de ebullición y en los valores de ΔH°_{vap} dados en la Tabla 16.2 para los haluros de hidrógeno.

16.5 Utilizar los valores de r_{cov} (Tabla 16.1) para estimar la longitud del enlace X–Y de ClF, BrF, BrCl, ICl e IBr. Comparar la respuesta con los valores de la Figura 16.3 y de la Tabla 16.3 y comentar la validez del método de cálculo.

16.6 Sugerir productos para las siguientes reacciones (que no están ajustadas):
(a) $AgCl + ClF_3 \rightarrow$
(b) $ClF + BF_3 \rightarrow$
(c) $CsF + IF_5 \rightarrow$
(d) $SbF_5 + ClF_5 \rightarrow$
(e) $Me_4NF + IF_7 \rightarrow$
(f) $K[BrF_4] \xrightarrow{\Delta}$

16.7 Discutir el papel de los aceptores de haluro en la formación de cationes y aniones interhalógeno.

16.8 Predecir la estructura de (a) $[ICl_4]^-$, (b) $[BrF_2]^+$, (c) $[ClF_4]^+$, (d) IF_7, (e) I_2Cl_6, (f) $[IF_6]^+$, (g) BrF_5.

16.9 (a) Suponiendo estructuras *estáticas* ¿qué se esperaría ver en los espectros ^{19}F-RMN de BrF_5 y $[IF_6]^+$? (b) ¿Es de esperar que estos espectros dependan de la temperatura?

16.10 Analizar la interpretación de cada una de las siguientes observaciones:
(a) Al_2Cl_6 e I_2Cl_6 no son isoestructurales.
(b) La descomposición térmica de $[Bu_4N][ClHI]$ da $[Me_4N]I$ y HCl.
(c) Las disoluciones 0.01 M de I_2 en *n*-hexano, benceno, etanol y piridina son de color violeta, morado, marrón y amarillo, respectivamente. Cuando se añaden 0.001 mol de piridina a 100 cm^3 de cada una de las disoluciones de I_2 en *n*-hexano, benceno y etanol, se vuelven todas amarillas.

16.11 Sugerir estructuras probables para (a) $[F_2ClO_2]^-$, (b) $FBrO_3$, (c) $[ClO_2]^+$, (d) $[F_4ClO)^-$

16.12 (a) Escribir ecuaciones que muestren el efecto de la temperatura en la reacción entre Cl_2 y NaOH acuoso.
(b) En disolución neutra 1 mol de $[IO_4]^-$ reacciona con exceso de I^- para producir 1 mol de I_2. Al acidificar la disolución resultante, se liberan 3 moles más de I_2. Obtener ecuaciones para las reacciones que tengan lugar en estas condiciones.
(c) En disolución fuertemente alcalina con un exceso de iones bario, una disolución que contiene 0.01587 g de I^- se trata con $[MnO_4]^-$ 0.1 M hasta que persista un color rosa en la disolución; se necesitan 10.0 cm^3. En estas condiciones, $[MnO_4]^-$ se convierte en $BaMnO_4$, moderadamente soluble. ¿Cuál es el producto de la oxidación del yoduro?

16.13 (a) Dar una descripción del enlace en ClO_2 y $[ClO_2]^-$ (**16.23** y **16.32**) y razonar la diferencia en la longitud de enlace Cl–O. (b) Razonar por qué $KClO_4$ y $BaSO_4$ son isomorfos.

16.14 Sugerir productos para los siguientes procesos (no están ajustados):
(a) $[ClO_3]^- + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow$
(b) $[IO_3]^- + [SO_3]^{2-} \rightarrow$
(c) $[IO_3]^- + Br^- + H^+ \rightarrow$

16.15 Describir de manera esquemática cómo se podría intentar:
(a) determinar la constante de equilibrio y el cambio de entalpía estándar para la reacción en disolución acuosa:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HOCl$$

(b) demostrar que el óxido I_4O_9 (se ha descrito que se forma por reacción de I_2 y O_3) reacciona con agua según la reacción:

$$I_4O_9 + 9H_2O \rightarrow 18HIO_3 + I_2$$

(c) mostrar que cuando los átomos de metales alcalinos y el Cl_2 interaccionan en una matriz de gas noble solidificado a temperatura muy baja, se forma el ion $[Cl_2]^-$.

16.16 Dar una interpretación de cada una de las siguientes observaciones:
(a) Aunque el enlace de hidrógeno en HF es más fuerte que en H_2O, el agua tiene un punto de ebullición mucho más elevado.

(b) Cloruro de plata y yoduro de plata son solubles en KI acuoso saturado, pero insolubles en KCl acuoso saturado.

16.17 Explicar por qué:
(a) $[NH_4]F$ tiene estructura de wurtzita a diferencia de otros haluros de amonio que poseen la red de CsCl o NaCl según la temperatura.
(b) $[PH_4]I$ es el más estable de los haluros $[PH_4]^+X^-$ con respecto a la descomposición en PH_3 y HX.

Problemas generales

16.18 (a) La reacción de CsF, I_2O_5 e IF_5 a 435 K conduce a Cs_2IOF_5. Cuando la cantidad de CsF se reduce a la mitad, el producto es $CsIOF_4$. Escribir ecuaciones ajustadas para las reacciones. ¿Son reacciones redox?
(b) Utilizando los datos de la Figura 16.9, calcular ΔG° (298 K) para la reacción:

$$4[ClO_3]^-(aq) \rightleftharpoons 3[ClO_4]^-(aq) + Cl^-(aq)$$

Comentar el hecho de que la reacción no tiene lugar a 298 K.
(c) El dióxido de cloro es el principal agente blanqueador en la industria de la pulpa. Mientras que en algunas estadísticas de agentes blanqueadores figura ClO_2, otras dan $NaClO_3$ en su lugar. Sugerir las razones de esta diferencia.

16.19 (a) Se ha detectado BrO en los gases de las emisiones de volcanes (N. Bobrowski *et al.* (2003) *Nature*, vol. 423, p. 273). Construir un diagrama de OM para la formación de BrO a partir de átomos de Br y O. Comentar las propiedades y características del enlace de BrO que pueden deducirse del diagrama.
(b) $[Cl_2O_2]^+$ es aproximadamente plano y se describe como un complejo de transferencia de carga de $[Cl_2]^+$ y O_2. Considerando el HOMO y el LUMO de $[Cl_2]^+$ y O_2, sugerir qué interacciones orbitálicas están implicadas en la transferencia de carga.

16.20 (a) Comentar el hecho de que HOI se desproporciona en disolución acuosa a pH 0, pero en HCl acuoso a pH 0, el yodo(I) es estable con respecto a la desproporcionación.
(b) La estructura en estado sólido de $[ClF_4][SbF_6]$ revela la presencia de iones, pero los puentes asimétricos Cl–F–Sb dan como resultado cadenas infinitas en zigzag a lo largo de la red. Los átomos de Cl están en un ambiente pseudooctaédrico. Dibujar la estructura de los iones separados presentes en $[ClF_4][SbF_6]$ y utilizar la descripción estructural para ilustrar parte de una de las cadenas infinitas.

16.21 ¿Qué descripción de la segunda lista puede hacerse corresponder correctamente con cada elemento o compuesto de la primera lista? Hay solo una correspondencia para cada par.

Lista 1	Lista 2
$HClO_4$	Ácido débil en disolución acuosa
CaF_2	Complejo de transferencia de carga
I_2O_5	El sólido contiene ion cloruro en posición octaédrica
ClO_2	Ácido fuerte en disolución acuosa
$[BrF_6]^+$	Contiene un átomo de halógeno en un ambiente de coordinación plano cuadrado
$[IF_6]^-$	Su formación requiere el uso de un agente de fluoración oxidativa muy potente
HOCl	Anhidrido de HIO_3
$C_6H_6 \cdot Br_2$	Adopta una estructura prototipo
ClF_3	Posee una estructura octaédrica distorsionada
RbCl	Utilizado en la industria de los combustibles nucleares para fluorar el uranio
I_2Cl_6	Radical

16.22 (a) ¿Cuántos grados de libertad vibracionales posee cada uno de los compuestos ClF_3 y BF_3? El espectro IR de ClF_3 en matriz de argón exhibe seis absorciones, mientras que BF_3 tiene solo tres. Explicar por qué difieren los espectros de esta manera.
(b) Decir cuáles de los siguientes compuestos son potencialmente explosivos y deben tratarse con cuidado: ClO_2, $KClO_4$, KCl, Cl_2O_6, Cl_2O, Br_2O_3, HF, CaF_2, ClF_3 y BrF_3. Enumerar condiciones particulares en las cuales pueden producirse explosiones. ¿Hay otros peligros serios asociados con alguno de los compuestos de la lista?

Capítulo 17

Los elementos del grupo 18

TEMAS

- Abundancia, extracción y usos
- Propiedades físicas
- Compuestos de xenón
- Compuestos de criptón y radón

1	2		13	14	15	16	17	18
H								**He**
Li	Be		B	C	N	O	F	**Ne**
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	**Ar**
K	Ca		Ga	Ge	As	Se	Br	**Kr**
Rb	Sr	bloque *d*	In	Sn	Sb	Te	I	**Xe**
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	**Rn**
Fr	Ra							

17.1 Introducción

Los elementos del grupo 18 (helio, neón, argón, criptón, xenón y radón) se denominan *gases nobles*.

Esta sección proporciona una breve introducción, parcialmente histórica, a los elementos del grupo 18, cuya configuración electrónica en el estado fundamental suele sugerir una falta de reactividad química. Hasta 1962, la química de los gases nobles estaba limitada a unas pocas especies muy inestables como $[HHe]^+$, $[He_2]^+$, $[ArH]^+$, $[Ar_2]^+$ y $[HeLi]^+$ formadas por combinación de un ion y un átomo en condiciones de energía muy elevada y detectadas por métodos espectroscópicos. La teoría de orbitales moleculares proporciona una explicación sencilla de por qué especies diatómicas como He_2 y Ne_2, no se conocen. Como vimos para He_2 en la Sección 1.13, los OM enlazantes y antienlazantes están totalmente ocupados. Sin embargo, en un monocatión como $[Ne_2]^+$, el OM de energía más elevada está *semiocupado*, lo que significa que hay una interacción *enlazante neta*. Así, la energía de enlace en $[He_2]^+$, $[Ne_2]^+$ y $[Ar_2]^+$ es 126, 67 y 104 kJ mol^{-1}, respectivamente, pero no se han aislado compuestos estables que contengan estos cationes. Aunque $[Xe_2]^+$ se conoce desde hace unos años y ha sido caracterizado por espectroscopía Raman (ν(Xe-Xe) = 123 cm^{-1}), hasta 1997 no se caracterizó por cristalografía $[Xe_2][Sb_4F_{21}]$ (preparado a partir de $[XeF][Sb_2F_{11}]$ y HF/SbF_5, *véase* [illegible]). En la estructura en estado sólido de $[Xe_2][Sb_4F_{21}]$ hay iones discretos $[Xe_2]^+$ (**17.1**) presentes, aunque hay interacciones Xe···F débiles. El enlace Xe–Xe es muy largo, el enlace homonuclear más largo registrado entre elementos de los grupos principales.

$$\left[\underset{309\ \text{pm}}{\text{Xe}\text{——}\text{Xe}} \right]^+$$

(17.1)

Cuando el H_2O se hiela en presencia de Ar, Kr o Xe a presión elevada, se obtienen clatratos (*véase* [illegible] y [illegible]) de composición limitante $Ar \cdot 6H_2O$, $Kr \cdot 6H_2O$ y $Xe \cdot 6H_2O$. Los átomos de gas noble son huéspedes entre las redes hospedadoras con enlace de hidrógeno. Otros clatratos con gases nobles son $3.5Xe \cdot 8CCl_4 \cdot 136D_2O$ y $0.866Xe \cdot 3[1,4\text{-}(OH)_2C_6H_4]$ (Figura 17.1). Aunque este tipo de sistema es bien conocido, debe recalcarse que no ha tenido lugar ningún cambio *químico* en los átomos de gas noble en la formación del clatrato.

La primera indicación de que el Xe no era químicamente inerte apareció en 1962 con el trabajo de Neil Bartlett cuando la reacción entre Xe y PtF_6 dio un compuesto formulado como «$XePtF_6$» (*véase* [illegible]). En la actualidad se conocen una variedad de especies en las que Xe está formando enlaces químicos con otros elementos (los más comunes, F u O). Los compuestos de Kr se limitan a KrF_2 y sus derivados. En principio, debería haber muchos más compuestos de Rn. Sin embargo, el isótopo de vida más larga, ^{222}Rn, tiene una vida media de 3.8 d y es un emisor α intenso (lo que conduce a la descomposición de

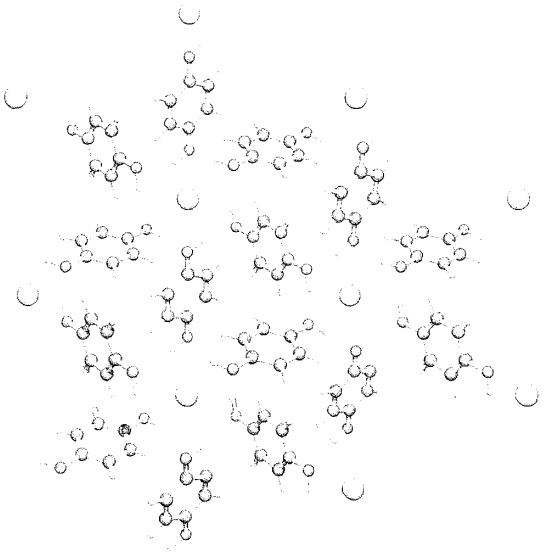


Fig. 17.1 Parte de la red en estado sólido del clatrato tris(β-hidroquinona) xenón que muestra la disposición de los átomos de xenón en cavidades formadas entre las moléculas orgánicas con enlace de hidrógeno [T. Birchall *et al.* (1989) *Acta Cryst., Sect. C*, vol. 45, p. 944]. Código de colores: Xe, amarillo; C, gris; O, rojo; H, blanco.

sus compuestos) y, en la práctica, la información sobre la química del Rn es muy limitada.

17.2 Abundancia, extracción y usos

Abundancia

Después del hidrógeno, el He es el segundo elemento más abundante en el universo. Se encuentra en una proporción de $\leqslant 7\%$ en volumen en el gas natural de fuentes de EEUU y Canadá y este origen viene sin duda de la desintegración radiactiva de elementos más pesados (*véase*). El helio también se encuentra en diferentes minerales que contienen isótopos inestables emisores α. El helio se detectó por primera vez por métodos espectroscópicos en la atmósfera del Sol; el helio se forma por fusión nuclear en el Sol (*véase*). La Figura 17.2 muestra la abundancia relativa de los gases nobles en la atmósfera de la Tierra. El argón está presente en un 0.92% en volumen en la atmósfera terrestre ( ). El radón se forma por desintegración de ^{226}Ra en la cadena de desintegración del ^{238}U (*véase*) y plantea un grave peligro para la salud en las minas de uranio, estando ligado a casos de cáncer de pulmón[†].

[†] El desarrollo de cáncer de pulmón asociado al parecer con las emisiones de radón es una causa más general de preocupación: P. Phillips, T. Denman and S. Barker (1997) *Chemistry in Britain*, vol. 33, number 1, p. 35–«Silencioso, pero mortal».

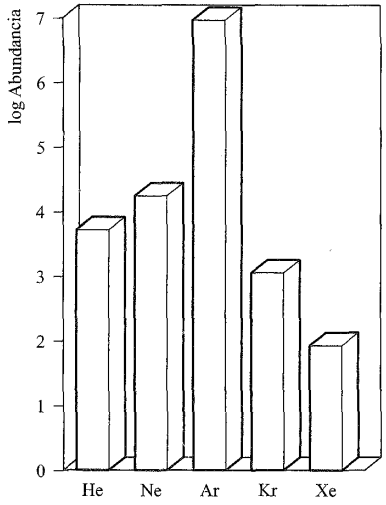


Fig. 17.2 Abundancia relativa de los gases nobles (excluyendo el radón cuya abundancia es 1×10^{-12} ppb) en la atmósfera terrestre. Los datos se representan en escala logarítmica. Las unidades de abundancia son partes por millardo en volumen (1 millardo = 10^9).

Extracción

En términos de producción comercial, He y Ar son los dos gases nobles más importantes. El helio se extrae del gas natural por licuefacción de otros gases presentes (el He tiene el punto de ebullición más bajo de todos los elementos), dejando He gaseoso que se elimina por bombeo. El neón se extrae como subproducto al licuar el aire, dejándolo al final como el único gas. El argón tiene casi el mismo punto de ebullición que el O_2 (Ar, 87 K; O_2, 90 K) y los dos gases permanecen juntos durante el fraccionamiento del aire líquido. La mezcla de O_2/Ar puede separarse parcialmente por fraccionamiento adicional; el Ar crudo se mezcla con H_2 y se prende para eliminar el O_2 en forma de H_2O, siendo eliminado el exceso de H_2 pasándolo sobre CuO caliente. Criptón y xenón normalmente se separan del O_2 por absorción selectiva en carbón.

Usos

La Figura 17.3 resume los principales usos del helio. Ambos, helio y argón, se utilizan para proporcionar una atmósfera inerte, por ejemplo para soldadura por arco (*véase*) y durante la formación de monocristales de Si o Ge para la industria de los semiconductores (*véase*). El argón también se utiliza en cámaras de atmósfera inerte («seca» o «de guante») de laboratorio para manejar compuestos sensibles al aire. Al ser muy ligero y no inflamable, el He se utiliza para inflar los neumáticos de aviones grandes y en globos incluyendo globos sonda y globos sin tripulación para investigación suborbital de la NASA. El He líquido es un importante refrigerante y se utiliza en espectrómetros de RMN de campo alto que incluyen los utilizados en medicina de imagen (*véase*). La superconductividad de metales enfriados a la temperatura del He líquido su-

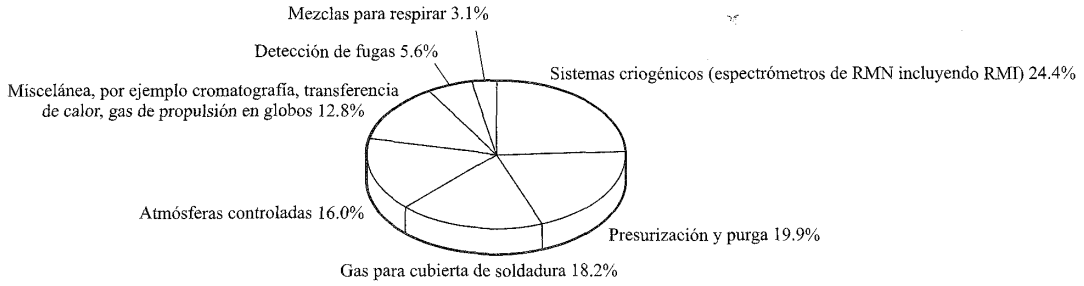


Fig. 17.3 Usos del helio en EEUU en 2001. El consumo total de helio «calidad A» en EEUU en 2001 fue de 83×10^6 m^3. [Datos: US Geological Survey.]

APLICACIONES

Cuadro 17.1 Gases inertes protectores para soldadura metálica por arco

Las condiciones de elevada temperatura en las que se realiza la soldadura metálica por arco conducirían, en ausencia de gases de protección, a la reacción entre el metal fundido y los gases atmosféricos incluyendo O_2 y N_2. Gases nobles como He y Ar son una elección obvia para la manta protectora, pero estos pueden mezclarse con un ingrediente activo como CO_2 (o H_2) para proporcionar un componente oxidante (o reductor) a la capa protectora. Entre He y Ar, este último es de mayor importancia industrial y se utiliza en la soldadura de aceros de aleación CrNi y una variedad de metales. El argón es más denso que el He (1.78 frente a 0.18 g cm^{-3} a 273 K) y da por tanto una mejor protección. El argón de elevada pureza (>99.99%) está comercialmente disponible y tales niveles de pureza son esenciales cuando se trata de metales como Ti, Ta y Nb que son extremadamente propensos al ataque por O_2 o N_2 durante la soldadura por arco.

APLICACIONES

Cuadro 17.2 Xenón en sistemas de propulsión espaciales del siglo veintiuno

En octubre de 1998, en el inicio de su Programa para el Nuevo Milenio, la NASA lanzó una nueva sonda espacial llamada *Deep Space One* (DS1), designada para probar nuevas tecnologías con aplicaciones potenciales en la futura exploración solar. Una de las tecnologías revolucionarias en este vuelo fue un sistema de propulsión de iones basado en xenón, diez veces más eficaz que cualquier otro utilizado antes de la misión del DS1. El sistema funciona con una fuente de energía solar que ioniza el Xe gas contenido en una cámara, en uno de cuyos extremos hay un par de rejillas metálicas cargadas a 1280 V. Al ser expulsados los iones a través de las rejillas a $\approx$145 000 km h^{-1} se produce un haz de iones xenón y el empuje resultante se utiliza para propulsar el DS1 en el espacio. Como el combustible es Xe gas (y se necesitan solo 81 kg para una misión de aproximadamente dos años), la ventaja del sistema, además del empuje eficiente, es que el DS1 es más pequeño y ligero que las anteriores naves espaciales sin tripulantes.

Información adicional: http://nmp.jpl.nasa.gov/ds1

giere que puede llegar a ser importante en la transmisión de energía. Se utiliza una mezcla de O_2/He en lugar de O_2/N_2 para submarinismo; el He es mucho menos soluble en la sangre que el N_2 y no causa «la enfermedad del buzo» (aeroembolismo) cuando se libera la presión al emerger. El helio se utiliza también como agente transmisor de calor en reactores nucleares enfriados por gas, para los cuales tiene la ventaja de no ser corrosivo y de no volverse radiactivo al irradiarlo. Neón, criptón y xenón se utilizan en señales de descarga eléctrica (por ejemplo, para anuncios) y el Ar se introduce en bombillas de filamentos *metálicos para reducir la evaporación del filamento.*

17.3 Propiedades físicas

Algunas propiedades físicas de los elementos del grupo 18 se dan en la Tabla 17.1. Es de especial importancia el hecho de que los gases nobles tienen la energía de ionización más elevada de los elementos de sus respectivos periodos (Figura 1.15), pero hay una disminución en los valores al bajar en el grupo (Figura 5.25). Los valores tan bajos de ΔH°_{fus} y ΔH°_{vap} corresponden a las débiles interacciones de van der Waals entre los átomos y el aumento de los valores de ΔH°_{vap} al bajar en el grupo, se debe a

Tabla 17.1 Algunas propiedades físicas de los elementos del grupo 18 (gases nobles).

Propiedad	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Número atómico, Z	2	10	18	36	54	86
Configuración electrónica en el estado fundamental	$1s^2$	$[He]2s^22p^6$	$[Ne]3s^23p^6$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
Punto de fusión, pf/K	—[‡]	24.5	84	116	161	202
Punto de ebullición, pe/K	4.2	27	87	120	165	211
Entalpía de fusión estándar, ΔH°_{fus} (pf)/kJ mol^{-1}	—	0.34	1.12	1.37	1.81	—
Entalpía de vaporización estándar, ΔH°_{vap} (pe)/kJ mol^{-1}	0.08	1.71	6.43	9.08	12.62	18.0
Primera energía de ionización, EI_1/kJ mol^{-1}	2372	2081	1521	1351	1170	1037
Radio de van der Waals, r_v/pm	99	160	191	197	214	—

[‡] El helio no puede solidificarse en ninguna condición de temperatura y presión.

un aumento de las interacciones interatómicas al incrementarse el tamaño atómico y la polarizabilidad.

Las propiedades del He merecen especial atención; puede difundirse a través del caucho y la mayor parte de los vidrios. Por debajo de 2.18 K, el ^{4}He (pero no el ^{3}He) líquido, ordinario se transforma en He(II) líquido que tiene las notables propiedades de una conductividad térmica 600 veces mayor que la del cobre y una viscosidad cercana a cero; forma películas de tan solo unos pocos cientos de átomos de espesor que fluyen hacia arriba por la pared del recipiente que lo contiene.

Núcleos activos en RMN

En la caracterización por espectroscopía RMN de compuestos de Xe, se utiliza el ^{129}Xe que tiene una abundancia natural del 26.4% e $I = \frac{1}{2}$. Aunque la observación directa del ^{129}Xe es posible, la observación de picos satélite, por ejemplo, en los espectros ^{19}F-RMN de fluoruros de xenón es una herramienta diagnóstica valiosa, como se ilustró para $[XeF_5]^-$ en el Caso 5, Sección 2.11. Para una aplicación clínica potencial de ^{129}Xe, *véase* .

Ejemplo resuelto 17.1 Espectroscopía RMN de compuestos de Xe

La reacción de XeF_4 y $C_6F_5BF_2$ a 218 K da $[C_6F_5XeF_2][BF_4]$. (a) Utilizar la teoría RPECV para sugerir una estructura para $[C_6F_5XeF_2]^+$. (b) El espectro ^{129}Xe-RMN de $[C_6F_5XeF_2][BF_4]$ consiste en un triplete (J = 3892 Hz) y el espectro ^{19}F-RMN muestra una señal de tres líneas (intensidad relativa $\approx 1:5.6:1$), tres multipletes y un singlete. La integral relativa de las cinco señales es 2 : 2 : 1 : 2 : 4. Razonar estos datos.

(a) El Xe tiene ocho electrones de valencia.

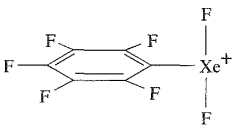
La carga positiva puede localizarse formalmente en el Xe, dejando siete electrones de valencia.

Cada átomo de F proporciona un electrón a la capa de valencia del Xe.

El grupo C_6F_5 está unido al Xe a través del carbono y proporciona un electrón a la capa de valencia del Xe.

El número total de electrones en la capa de valencia del Xe = 10

La forma precursora para $[C_6F_5XeF_2]^+$ es una bipirámide trigonal con los dos pares solitarios en el plano ecuatorial para minimizar las repulsiones par solitario-par solitario. Por razones estéricas, es de esperar que el grupo C_6F_5 esté en el plano ecuatorial con el plano del ciclo arilo perpendicular al plano que contiene la unidad XeF_2. La estructura esperable es en forma de T:



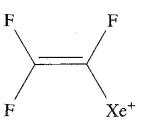
(b) El triplete en el espectro ^{129}Xe-RMN de $[C_6F_5XeF_2][BF_4]$ muestra una constante de acoplamiento grande (3892 Hz) y surge de un acoplamiento entre ^{129}Xe y los dos núcleos de ^{19}F equivalentes, directamente unidos.

Hay cuatro ambientes de F en $[C_6F_5XeF_2]^+$ (átomos de F *orto*, *meta* y *para* en el grupo arilo y los dos átomos de F equivalentes unidos al Xe) con una relación 2 : 2 : 1 : 2, respectivamente. Las señales para los átomos de F del grupo arilo aparecen como multipletes por el acoplamiento ^{19}F-^{19}F entre átomos de F no equivalentes. Hay cuatro átomos de F equivalentes en el ion $[BF_4]^-$ que llevan a un singlete; no se observa acoplamiento con ^{11}B. Solo los núcleos de ^{19}F directamente unidos se acoplan con ^{129}Xe ($I = \frac{1}{2}$, 26.4%). La señal del espectro ^{19}F-RMN asignada a estos átomos de F aparece como un singlete con satélites para el 26.4% de los ^{19}F unidos a ^{129}Xe con espín activo. La intensidad relativa 1 : 5.6 : 1 corresponde al 26.4% del desdoblamiento de la señal en un doblete (*véase*).

Ejercicios de autoevaluación

Datos de espín nuclear: *véanse* Tablas 2.3 y 17.1.

1. La reacción de $CF_2=CFBF_2$ con XeF_2 da la sal $[BF_4]^-$ del siguiente catión:



El espectro ^{129}Xe-RMN en disolución del compuesto exhibe un multiplete con ocho líneas de la misma intensidad. Explicar esta observación.

[*Respuesta* véase: H.-J. Frohn *et al.* (1999) *Chem. Commun.*, p. 919]

2. ¿Qué se esperaría ver en el espectro ^{19}F-RMN de XeF_4 cuya estructura es consistente con la teoría RPECV?

[*Respuesta* Similar a la Figura 2.12 (datos experimentales: δ 317, J = 3895 Hz)]

17.4 Compuestos de xenón

Fluoruros

Los compuestos de Xe más estables son los fluoruros incoloros XeF_2, XeF_4 y XeF_6 (Tabla 17.2). Por irradiación con luz UV, el Xe reacciona con F_2 a temperatura ambiente para dar XeF_2; la velocidad de formación aumenta utilizando HF como catalizador y puede prepararse XeF_2 puro por este método. El difluoruro de xenón también puede prepararse por acción de una descarga eléctrica sobre una mezcla de Xe y F_2 o haciendo pasar estos gases a través de un tubo corto de níquel a 673 K. Este último método da una mezcla de XeF_2 y XeF_4 y el rendimiento de XeF_4 puede optimizarse utilizando una relación Xe:F_2 1:5. Con un catalizador de NiF_2, la reacción transcurre a temperatura más baja e incluso a 393 K puede formarse XeF_6 en estas mismas condiciones. No se puede preparar XeF_4 libre de XeF_2 y/o XeF_6; análogamente, XeF_6 siempre se forma contaminado por los fluoruros inferiores. La separación del XeF_4 de una mezcla implica una complejación preferente de XeF_2 y XeF_6 (Ecuación 17.1) y el XeF_4 se elimina entonces *a vacío*, mientras que la separación de XeF_6 supone la Reacción 17.2 seguida de la descomposición térmica del complejo.

$$\left.\begin{matrix}XeF_2\\XeF_4\\XeF_6\end{matrix}\right\} \xrightarrow{\text{exceso de } AsF_5 \text{ en } BrF_5 \text{ líquido}} \left\{\begin{matrix}[Xe_2F_3]^+[AsF_6]^-\\XeF_4\\[XeF_5]^+[AsF_6]^-\end{matrix}\right. \quad (17.1)$$

$$XeF_6 + 2NaF \rightarrow Na_2[XeF_8] \quad (17.2)$$

Todos los fluoruros subliman *a vacío*, y todos se descomponen con facilidad en agua, XeF_2 muy lentamente, XeF_4 y XeF_6 rápidamente (Ecuaciones 17.3-17.5 y 17.14).

$$2XeF_2 + 2H_2O \rightarrow 2Xe + 4HF + O_2 \quad (17.3)$$

$$6XeF_4 + 12H_2O \rightarrow 2XeO_3 + 4Xe + 24HF + 3O_2 \quad (17.4)$$

$$XeF_6 + 3H_2O \rightarrow XeO_3 + 6HF \quad (17.5)$$

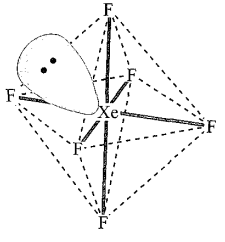
Los tres fluoruros son agentes oxidantes y de fluoración potentes, siendo la reactividad relativa $XeF_6 > XeF_4 > XeF_2$. El difluoruro está disponible comercialmente y es ampliamente utilizado para fluoraciones, por ejemplo Ecuaciones 16.32, 17.6 y 17.7. A 298 K, XeF_6 reacciona con sílice (lo que impide el manejo del XeF_6 en material de vidrio de sílice, Ecuación 17.8) y con H_2, mientras que XeF_2 y XeF_4 lo hacen solo en caliente.

$$S + 3XeF_2 \xrightarrow{\text{HF anhidro}} SF_6 + 3Xe \quad (17.6)$$

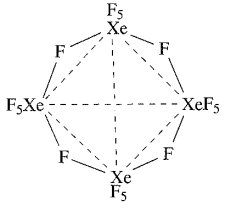
$$2Ir + 5XeF_2 \xrightarrow{\text{HF anhidro}} 2IrF_5 + 5Xe \quad (17.7)$$

$$2XeF_6 + SiO_2 \rightarrow 2XeOF_4 + SiF_4 \quad (17.8)$$

La estructura de los haluros de xenón está de acuerdo con la teoría RPECV. La molécula de XeF_2 es lineal pero en estado sólido, hay interacciones intermoleculares importantes (Figura 17.4a). Las moléculas plano-cuadradas de XeF_4 también están empaquetadas en una red molecular en estado sólido. En estado vapor, el espectro vibracional de XeF_6 indica una simetría C_{3v}, es decir, un octaedro distorsionado por un par solitario estereoquímicamente activo en el centro de una cara (**17.2**), pero la molécula se convierte fácilmente en otras configuraciones. El XeF_6 sólido es polimórfico con cuatro formas cristalinas, tres de las cuales contienen tetrámeros formados por unidades $[XeF_5]^+$ piramidales cuadradas (Xe–F = 184 pm) conectadas por puentes de fluoruro (Xe–F = 223 y 260 pm) de tal manera que los centros de Xe forman una disposición tetraédrica (**17.3**). El polimorfo de más baja temperatura contiene unidades tetraméricas y hexaméricas; en las últimas, las unidades $[XeF_5]^+$ están conectadas por iones fluoruro, cada uno de los cuales forma un puente entre tres centros de Xe.



(17.2)



(17.3)

Tabla 17.2 Propiedades seleccionadas de XeF_2, XeF_4 y XeF_6.

Propiedad	XeF_2	XeF_4	XeF_6
Punto de fusión/K	413	390	322
ΔH_f° (s, 298 K)/kJ mol^{-1}	−163	−267	−338
ΔH_f° (g, 298 K)/kJ mol^{-1}	−107	−206	−279
Término de entalpía media de enlace Xe–F/kJ mol^{-1}	133	131	126
Distancia de enlace Xe–F/pm	200‡	195‡	189‡
Forma molecular	Lineal	Plano-cuadrada	Octaédrica

‡ Difracción de neutrones; * Difracción de electrones en fase gas.

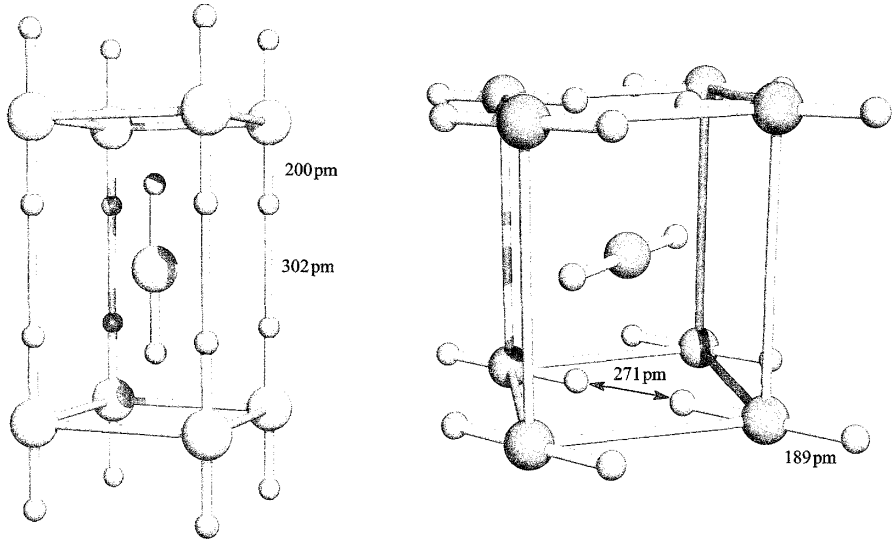
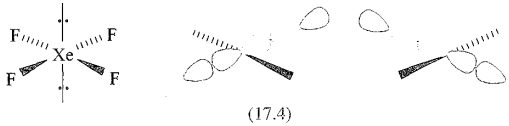


Fig. 17.4 Celda unidad de (a) XeF_2 y (b) β-KrF_2 mostrando la disposición y proximidad de las unidades moleculares. Código de colores: Xe, amarillo; Kr, rojo; F, verde.

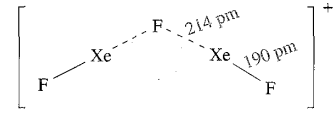
El enlace en XeF_2 y XeF_4 puede describirse utilizando solo los orbitales de valencia *s* y *p*. En la Figura 4.30 se mostró que el enlace neto en XeF_2 lineal puede considerarse en términos del solapamiento de un orbital 5*p* del átomo de Xe con una combinación desfasada de orbitales 2*p* del F (un orbital σ_u). Esto da un orden de enlace formal de $\frac{1}{2}$ por enlace Xe–F. Puede idearse un esquema de enlace similar para XeF_4 plano-cuadrado. Los orbitales σ enlazantes netos se muestran en el diagrama **17.4**. Estos orbitales están totalmente ocupados, resultando un orden de enlace formal de $\frac{1}{2}$ por enlace Xe–F.



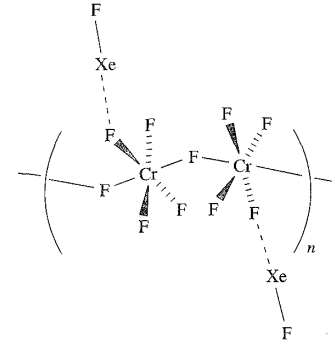
(17.4)

Si se considera que el ion $[XeF]^+$ (*véase* a continuación) contiene un enlace sencillo, entonces el hecho de que su distancia de enlace 184-190 pm (dependiendo de la sal) sea apreciablemente más corta que las de XeF_2 y XeF_4 (Tabla 17.2) es consistente con un modelo de interacciones 3c-2e en los fluoruros de xenón. Otras pruebas adicionales que apoyan órdenes de enlace bajos en XeF_2 y XeF_4 vienen del hecho de que la fuerza del enlace Xe–F en XeF_2, XeF_4 y XeF_6 es esencialmente la misma (Tabla 17.2), a diferencia de la considerable disminución que se aprecia (Sección 16.7) en la serie $ClF > ClF_3 > ClF_5$.

El difluoruro de xenón reacciona con aceptores de F^-. Con pentafluoruros como SbF_5, AsF_5, BrF_5, NbF_5 e IrF_5, forma tres tipos de complejo: $[XeF]^+[MF_6]^-$, $[Xe_2F_3]^+[MF_6]^-$ y $[XeF]^+[M_2F_{11}]^-$, aunque en estado sólido hay evidencias de una interacción catión-anión por formación de puentes Xe–F–M. El catión $[Xe_2F_3]^+$ tiene la estructura **17.5**. Se han dado a conocer varios complejos formados entre XeF_2 y tetrafluoruros metálicos, pero las caracterizaciones estructurales son escasas, por ejemplo $[XeF]^+[CrF_5]^-$ que tiene la estructura polimérica **17.6**.



(17.5)



(17.6)

El hexafluoruro de xenón actúa como dador de F^- a numerosos pentafluoruros, dando complejos del tipo $[XeF_5]^+[MF_6]^-$, $[XeF_5]^+[M_2F_{11}]^-$ (para M = Sb o V) y $[Xe_2F_{11}]^+[MF_6]^-$. El ion $[XeF_5]^+$ (Xe–F promedio = 184 pm) es isoelectrónico e isoestructural de IF_5 (**16.6**), pero en las sales en estado sólido

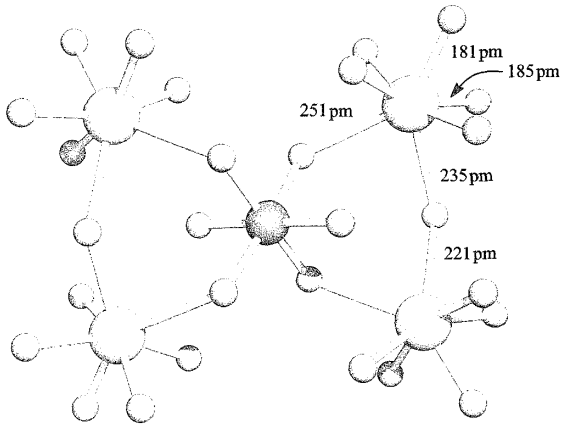
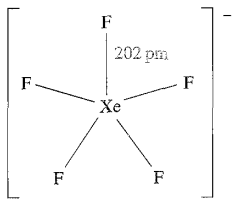


Fig. 17.5 Estructura de $[Xe_2F_{11}]_2[NiF_6]$ determinada por difracción de rayos X [A. Jesih *et al.* (1989) *Inorg. Chem.*, vol. 28, p. 2911]. El ambiente alrededor de cada centro de Xe es análogo al que tiene en $[XeF_6]_4$ en estado sólido (**17.3**). Código de colores: Xe, amarillo; Ni, azul; F, verde.

hay pruebas de la formación de puentes fluoruro entre cationes y aniones. El catión $[Xe_2F_{11}]^+$ puede considerarse como $[F_5Xe\cdots F\cdots XeF_5]^+$ de la misma manera que $[Xe_2F_3]^+$ puede escribirse como $[FXe\cdots F\cdots XeF]^+$. Los compuestos $[XeF_5][AgF_4]$ y $[Xe_2F_{11}]_2[NiF_6]$ contienen Ag(III) y Ni(IV), respectivamente y se preparan a partir de XeF_6, el fluoruro de metal(II) y KrF_2. En estos casos, XeF_6 no es lo suficientemente fuerte para oxidar Ag(II) a Ag(III) o Ni(II) a Ni(IV) y el KrF_2 se utiliza como oxidante. El rango de distancias de enlace Xe–F en $[Xe_2F_{11}]_2[NiF_6]$ (Figura 17.5) ilustra la naturaleza $[F_5Xe\cdots F\cdots XeF_5]^+$ del catión y los contactos F···Xe más largos entre anión y cationes. El tetrafluoruro de xenón es mucho menos reactivo que el XeF_2 con los aceptores de F^-; entre los pocos complejos formados está $[XeF_3]^+[Sb_2F_{11}]^-$. El catión $[XeF_3]^+$ es isoestructural de ClF_3 (**16.5**) con longitudes de enlace $Xe–F_{ec} = 183$ pm y $Xe–F_{ax} = 189$ pm.



(17.7)

XeF_4 y XeF_6 actúan ambos como aceptores de F^-. La capacidad de XeF_4 para aceptar F^- dando $[XeF_5]^-$ se ha observado en reacciones con CsF y $[Me_4N]F$. El ion $[XeF_5]^-$ (**17.7**) es una de las dos únicas especies plano-pentagonales que se conocen, siendo la otra el ion isoelectrónico $[IF_5]^{2-}$ (Sección 16.7). La Ecuación 17.9 muestra la formación de $[XeF_7]^-$ y $[XeF_8]^{2-}$ (que tiene estructura de antiprisma cuadrado). Las sales $Cs_2[XeF_8]$ y $Rb_2[XeF_8]$ son los compuestos de Xe más estables preparados hasta ahora y se descomponen solo al calentarlos por encima de 673 K.

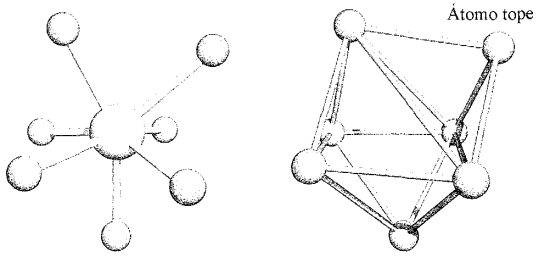
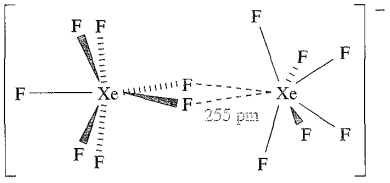


Fig. 17.6 (a) Estructura de $[XeF_7]^-$ determinada por difracción de rayos X para la sal de cesio [A. Ellern *et al.* (1996) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 35, p. 1123]; (b) disposición octaédrica con topes de los átomos de F en $[XeF_7]^-$. Código de colores: Xe, amarillo; F, verde.

$$MF + XeF_6 \rightarrow M[XeF_7] \xrightarrow{\Delta,\ -XeF_6} M_2[XeF_8] \qquad (17.9)$$

M = Rb, Cs, NO

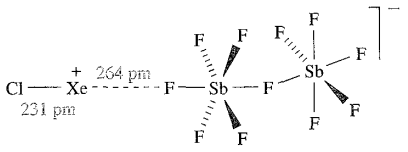
La información estructural sobre $[XeF_7]^-$ ha sido difícil de obtener debido a su fácil conversión en $[XeF_8]^{2-}$. La recristalización de $Cs[XeF_7]$ recién preparado a partir de BrF_5 líquido da cristales adecuados para los estudios de difracción de rayos X; $[XeF_7]^-$ tiene una estructura octaédrica con topes (Figura 17.6a) con Xe–F = 193 y 197 pm en el octaedro y Xe–F = 210 pm para el átomo de F tope. La esfera de coordinación definida por los siete átomos de F se muestra en la Figura 17.6b; la parte octaédrica está considerablemente distorsionada. La reacción entre NO_2F y exceso de XeF_6 da $[NO_2]^+[Xe_2F_{13}]^-$, cuya estructura en estado sólido pone de manifiesto que el anión puede describirse como un aducto de $[XeF_7]^-$ y XeF_6 (estructura **17.8**).



(17.8)

Cloruros

El dicloruro de xenón ha sido detectado por aislamiento en matriz. Se obtiene condensando los productos de una descarga de microondas en una mezcla de Cl_2 y un exceso grande de Xe a 20 K. Son raros los compuestos que contienen Xe–Cl totalmente caracterizados y la mayor parte también contienen enlaces Xe–C (*véase* el final de la). El ion $[XeCl]^+$ se forma como sal $[Sb_2F_{11}]^-$ por tratamiento de $[XeF]^+[SbF_6]^-$ en HF/SbF_5 anhidro con $SbCl_5$. En estado sólido (datos obtenidos a 123 K), se observan interacciones catión-anión en $[XeCl][Sb_2F_{11}]$ como se muestra en la estructura **17.9**. La longitud de enlace Xe–Cl es la más corta conocida hasta la fecha. A 298 K, $[XeCl][Sb_2F_{11}]$ se descompone según la Ecuación 17.10.

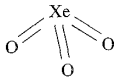


(17.9)

$$2[XeCl][Sb_2F_{11}] \rightarrow Xe + Cl_2 + [XeF][Sb_2F_{11}] + 2SbF_5 \quad (17.10)$$

Óxidos

Las Ecuaciones 17.4 y 17.5 mostraban la formación de XeO_3 por hidrólisis de XeF_4 y XeF_6. El XeO_3 sólido forma cristales incoloros y es peligrosamente explosivo (ΔH_f° (298 K) = +402 kJ mol^{-1}). El sólido contiene moléculas piramidal-trigonales (**17.10**). El trióxido de xenón es solo débilmente ácido y su disolución acuosa es prácticamente no conductora. Las reacciones de XeO_3 y MOH (M = K, Rb, Cs) producen xenatos (Ecuación 17.11) que se desproporcionan lentamente en disolución (Ecuación 17.12).



Xe—O = 176 pm

(17.10)

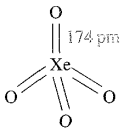
$$XeO_3 + MOH \rightarrow M[HXeO_4] \quad (17.11)$$

$$2[HXeO_4]^- + 2[OH]^- \rightarrow [XeO_6]^{4-} + Xe + O_2 + 2H_2O \quad (17.12)$$

Se forma $[XeO_6]^{4-}$ acuoso cuando se hace pasar O_3 a través de una disolución diluida de XeO_3 en álcali. Sales insolubles como $Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$ y Ba_2XeO_6 puede ser precipitadas, pero el ácido perxénico «H_4XeO_6» (un ácido débil en disolución acuosa) no ha sido aislado. El ion perxenato es un oxidante fuerte y se reduce rápidamente en ácido acuoso (Ecuación 17.13); oxidaciones tales como Mn(II) a $[MnO_4]^-$ tienen lugar instantáneamente en medio ácido a 298 K.

$$[XeO_6]^{4-} + 3H^+ \rightarrow [HXeO_4]^- + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \quad (17.13)$$

El tetraóxido de xenón se prepara por adición lenta de H_2SO_4 concentrado a Na_4XeO_6 o Ba_2XeO_6. Es un sólido muy explosivo de color amarillo pálido (ΔH_f° (298 K) = +642 kJ mol^{-1}) que es un agente oxidante muy potente. En fase gas están presentes moléculas XeO_4 tetraédricas (**17.11**).



(17.11)

Oxofluoruros

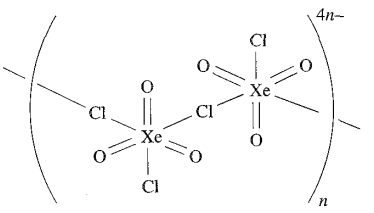
Se conocen oxofluoruros para Xe(IV), Xe(VI) y Xe(VIII): $XeOF_2$, $XeOF_4$, XeO_2F_2, XeO_2F_4 y XeO_3F_2. Su estructura está de acuerdo con la teoría RPECV, *véase* . La reacción 1 : 1 de XeF_4 y H_2O en HF líquido da $XeOF_2$, aislado como un sólido amarillo pálido que descompone con explosión a 273 K. A diferencia de la Reacción 17.5, la hidrólisis *parcial* de XeF_6 (Ecuación 17.14) da $XeOF_4$ (un líquido incoloro, pf 227 K), que puede convertirse en XeO_2F_2 según la Reacción 17.15. La Reacción 17.16 se utiliza para preparar XeO_3F_2 que puede separarse *a vacío*; la reacción adicional entre XeO_3F_2 y XeF_6 da XeO_2F_4.

$$XeF_6 + H_2O \rightarrow XeOF_4 + 2HF \quad (17.14)$$

$$XeO_3 + XeOF_4 \rightarrow 2XeO_2F_2 \quad (17.15)$$

$$XeO_4 + XeF_6 \rightarrow XeOF_4 + XeO_3F_2 \quad (17.16)$$

Las sales estables $M[XeO_3F]$ (M = K o Cs) se obtienen a partir de MF y XeO_3 y contienen aniones de cadenas infinitas con los iones F^- formando puentes con los grupos XeO_3. Complejos similares se obtienen a partir de CsCl o RbCl con XeO_3 pero estos contienen aniones $[XeO_3Cl_2]^{2-}$ conectados como se muestra en **17.12**.



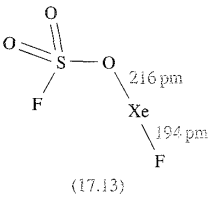
(17.12)

Otros compuestos de xenón

Se han preparado miembros de una serie de compuestos del tipo FXeA donde, por ejemplo, A^- es $[OClO_3]^-$, $[OSO_2F]^-$, $[OTeF_5]^-$ o $[O_2CCF_3]^-$ por la eliminación, altamente exotérmica, de HF entre XeF_2 y HA. La pérdida adicional de HF conduce a XeA_2 (por ejemplo, Ecuación 17.17). La eliminación de HF también dirige la reacción de XeF_2 con $HN(SO_3F)_2$ para dar $FXeN(SO_3F)_2$, un ejemplo relativamente raro de la formación de enlaces Xe–N.

$$XeF_2 + HOSO_2F \xrightarrow{-HF} FXeOSO_2F \xrightarrow[-HF]{HOSO_2F} Xe(OSO_2F)_2 \quad (17.17)$$

(17.13)



(17.13)

Se dispone ahora de bastantes ejemplos de formación de enlaces xenón-carbono y muchos productos contienen sustituyentes arilo fluorados, por ejemplo $(C_6F_5CO_2)Xe(C_6F_5)$, [(2,6-$F_2C_5H_3N$)

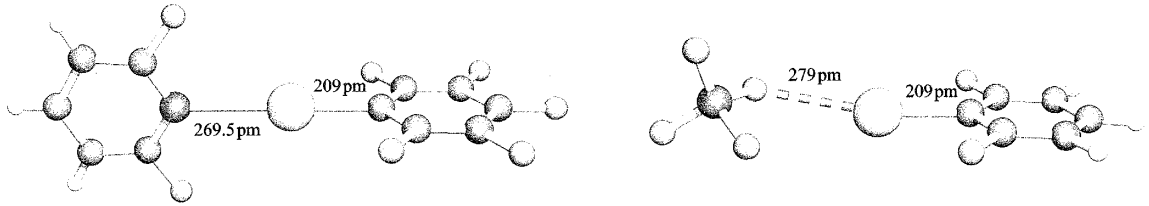


Fig. 17.7 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $[(2,6\text{-}F_2C_5H_3N)Xe(C_6F_5)]^+$ en la sal $[AsF_6]^-$ [H. J. Frohn *et al.* (1995) *Z. Naturforsch., Teil B*, vol. 50, p. 1799] y (b) $[(2,6\text{-}F_2C_6H_3)Xe][BF_4]$ [T. Gilles *et al.* (1994) *Acta Crystallogr., Sect. C*, vol. 50, p. 411]. Código de colores: Xe, amarillo; N, azul; B, azul; C, gris; F, verde; H, blanco.

$XeC_6F_5]^+$ (Figura 17.7a), $[(2,6\text{-}F_2C_6H_3)Xe][BF_4]$ (Figura 17.7b), $[(2,6\text{-}F_2C_6H_3)Xe][CF_3SO_3]$ y $[(MeCn)Xe(C_6F_5)]^+$. El grado de interacción entre el centro de Xe y los dadores no carbonados (es decir, F, O o N) en estas especies varía. Algunas especies están mejor descritas con Xe en un ambiente lineal (por ejemplo, Figura 17.7a) y otras suelen contener un catión $[RXe]^+$ (por ejemplo, Figura 17.7b). Los compuestos C_6F_5XeF y $(C_6F_5)_2Xe$ se obtienen utilizando las reacciones del Esquema 17.18. Deben tomarse estrictas medidas de seguridad al manejar estos compuestos; $(C_6F_5)_2Xe$ se descompone con explosión por encima de 253 K.

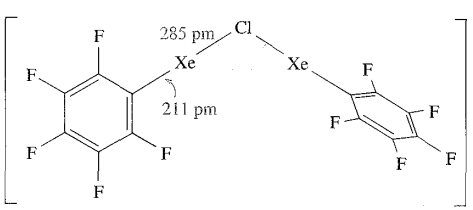
$$Me_3SiC_6F_5 + XeF_2 \rightarrow Me_3SiF + C_6F_5XeF$$
$$\downarrow \text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5 \qquad (17.18)$$
$$Me_3SiF + (C_6F_5)_2Xe$$

El ion $[C_6F_5XeF_2]^+$ (formado como la sal $[BF_4]^-$ a partir de $C_6F_5BF_2$ y XeF_4) es un agente de fluoración oxidativa muy potente, por ejemplo convierte I_2 en IF_5.

Los compuestos con unidades lineales C–Xe–Cl son incorporaciones recientes a la química del xenón, siendo los primeros ejemplos C_6F_5XeCl (Ecuación 17.19) y $[(C_6F_5Xe)_2Cl]^+$ (Ecuación 17.20 y estructura **17.14**).

$$[C_6F_5Xe]^+[AsF_6]^- + \quad 4\text{-}ClC_5H_4N \cdot HCl$$
$$\xrightarrow[195\ K]{CH_2Cl_2} C_6F_5XeCl + [4\text{-}ClC_5H_4NH]^+[AsF_6]^- \qquad (17.19)$$

$$2[C_6F_5Xe]^+[AsF_6]^- + 6Me_3SiCl$$
$$\xrightarrow[195\ K]{CH_2Cl_2} [(C_6F_5Xe)_2Cl]^+[AsF_6]^- + 6Me_3SiF$$
$$+ AsCl_3 + Cl_2 \qquad (17.20)$$

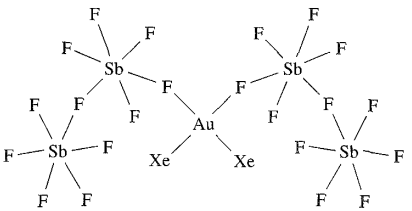


(17.14)

Compuestos con enlaces metal-xenón se conocen solo desde 2000. El primer ejemplo fue el catión plano-cuadrado $[AuXe_4]^{2+}$ (Au–Xe promedio = 275 pm). Se produce cuando AuF_3 se reduce a Au(II) en HF/SbF_5 en presencia de Xe (Ecuación 17.21).

$$AuF_3 + 6Xe + 3H^+$$
$$\xrightarrow[\text{calentar a 298 K}]{HF/SbF_5,\ 77\ K.} [AuXe_4]^{2+} + [Xe_2]^{2+} + 3HF \qquad (17.21)$$

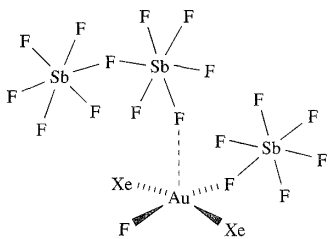
La eliminación de Xe de $[AuXe_4][Sb_2F_{11}]_2$ a vacío a 195 K conduce a $[cis\text{-}AuXe_2][Sb_2F_{11}]_2$. La descripción *cis* es resultado de la formación de puentes Au–F–Sb en estado sólido (diagrama **17.15**). El isómero *trans* de $[AuXe_2]^{2+}$ se forma por reacción de Au finamente dividido con XeF_2 en HF/SbF_5 a presión de Xe, pero si se disminuye la presión el producto es el complejo de Au(II) $[XeAuFAuXe][SbF_6]_3$.



Au–Xe = 266, 267 pm Au–F = 218, 224 pm

(17.15)

El estado de oxidación +2 es raro para el oro (*véase*). La fuerza ácida del sistema HF/SbF_5 puede disminuirse reduciendo la cantidad de SbF_5 en relación con HF. En estas condiciones, se aíslan cristales del complejo de Au(III) **17.16**



(17.16)

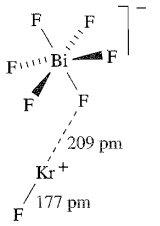
(que contiene *trans*-$[AuXe_2F]^{2+}$) de la reacción de XeF_2, Au y Xe.

17.5 Compuestos de criptón y radón

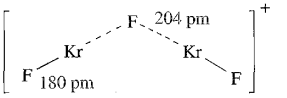
El único compuesto binario de Kr es KrF_2. Es un sólido incoloro que descompone a >250 K y como mejor se prepara es por irradiación UV de una mezcla de Kr y F_2 (relación molar 4 : 1) a 77 K. El difluoruro de criptón es dimórfico. La fase de baja temperatura, α-KrF_2, es isomorfa de XeF_2 (Figura 17.4a). La estructura de la forma β del KrF_2 se muestra en la Figura 17.4b. La transición de fase del β- al α-KrF_2 tiene lugar por debajo de 193 K. El difluoruro de criptón es mucho menos estable que el XeF_2. Se hidroliza rápidamente en agua (de manera análoga a la Reacción 17.3) y se disocia a Kr y F_2 a 298 K (ΔH_f° (298 K) = +60.2 kJ mol^{-1}). Hemos ilustrado ya el uso del KrF_2 como oxidante potente con la síntesis de $[XeF_5][AgF_4]$ y $[Xe_2F_{11}]_2[NiF_6]$ (*véase*). El difluoruro de criptón reacciona con varios pentafluoruros, MF_5 (normalmente en HF o BrF_5 anhidros a temperatura baja), para formar $[KrF]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb, Bi, Ta), $[KrF]^+[M_2F_{11}]^-$ (M = Sb, Ta, Nb) y $[Kr_2F_3]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb, Ta). En estado sólido, el ion $[KrF]^+$ de $[KrF]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb, Bi) está fuertemente asociado con el anión (por ejemplo, estructura **17.17**). El ion $[Kr_2F_3]^+$ (**17.18**)† es similar en estructura a $[Xe_2F_3]^+$ (**17.5**). El poder oxidante y de fluoración del KrF_2 se pone de manifiesto en la reacción con oro metálico para dar $[KrF]^+[AuF_6]^-$.

Se conocen pocos compuestos que contengan Kr unido a elementos que no sean el F. La reacción entre KrF_2, RC≡N (por ejemplo, R = H, CF_3) y AsF_5 en HF o BrF_5 líquido da $[(RCN)KrF]^+[AsF_6]^-$, con formación de enlaces Kr–N; la formación de enlaces Kr–O se ha observado en la reacción de KrF_2 y $B(OTeF_5)_3$ para dar $Kr(OTeF_5)_2$.

El radón se oxida con fluoruros de halógeno (por ejemplo, ClF, ClF_3) a RnF_2, no volátil; este último es reducido por H_2 a



(17.17)



(17.18)

770 K e hidrolizado por el agua de manera análoga al XeF_2 (Ecuación 17.3). Como mencionamos en la Sección 17.1, se ha investigado muy poco sobre la química del radón.

Bibliografía adicional

K. O. Christe (2001) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 40, p. 1419 – Una perspectiva general sobre avances recientes: «Renacimiento de la química de los gases nobles».

G. Frenking and D. Creme (1990) *Structure and Bonding*, vol. 73, p. 17 – Revisión: «Química de los elementos de los gases nobles helio, neón y argón».

N. N. Greenwood and A. Earnshaw (1997) *Chemistry of the Elements*, 2nd edn, Butterworth-Heinemann, Oxford – El Capítulo 18 cubre los gases nobles con detalle.

J. H. Holloway and E. G. Hope (1999) *Advances in Inorganic Chemistry*, vol. 46, p. 51 – Revisión sobre avances recientes en la química de los gases nobles.

C. K. Jørgensen and G. Frenking (1990) *Structure and Bonding*, vol. 73, p. 1 – Revisión: «Una comparación histórica, espectroscópica y química de los gases nobles».

J. F. Lehmann, H. P. A. Mercier and G. J. Schrobilgen (2002) *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 233-234, p. 1. – Una revisión completa: «Química del criptón».

B. Žemva (1994) «Gases nobles: Química inorgánica» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 5, p. 2660 – Una revisión sobre el tema.

Problemas

17.1 (a) ¿Cuál es el nombre colectivo para los elementos del grupo 18? (b) Escribir, por orden, el nombre y símbolo de estos elementos; comprobar la respuesta consultando la primera página de este capítulo. (c) ¿Qué rasgo común posee la configuración electrónica en el estado fundamental de estos elementos?

17.2 Construir el diagrama OM para He_2 y $[He_2]^+$ y razonar por qué el primero no se conoce pero el último puede ser detectado.

17.3 Confirmar que la estructura observada en fase gas de XeF_2, XeF_4 y XeF_6 es consistente con la teoría RPECV.

17.4 Razonar la estructura de $[XeF_8]^{2-}$ (antiprisma cuadrado) en términos de la teoría RPECV.

17.5 ¿Cómo podría intentarse determinar los valores de (a) ΔH_f° (XeF_2, 298 K) y (b) la energía de enlace Xe–F en XeF_2?

17.6 ¿Por qué es probable que $XeCl_2$ sea mucho menos estable que XeF_2?

17.7 ¿Cómo podría estimarse la entalpía estándar de la sal desconocida Xe^+F^-?

† Para detalles sobre la variación de longitudes y ángulos de enlace en $[Kr_2F_3]^+$ con la sal, *véase* J. F. Lehmann *et al.* (2001) *Inorganic Chemistry*, vol. 40, p. 3002.

17.8 Predecir la estructura de $[XeO_6]^{4-}$, $XeOF_2$, $XeOF_4$, XeO_2F_2, XeO_2F_4 y XeO_3F_2.

17.9 Sugerir productos para las siguientes reacciones (que no están necesariamente ajustadas en el lado izquierdo):
(a) $CsF + XeF_4 \rightarrow$
(b) $SiO_2 + XeOF_4 \rightarrow$
(c) $XeF_2 + SbF_5 \rightarrow$
(d) $XeF_6 + [OH]^- \rightarrow$
(e) $KrF_2 + H_2O \rightarrow$

17.10 Dar una breve explicación de la química de los fluoruros de xenón.

Problemas generales

17.11 (a) El espectro ^{19}F-RMN de $[Kr_2F_3][SbF_6]$ en BrF_5 a 207 K contiene un doblete (J = 347 Hz) y un triplete (J = 347 Hz) asignados al catión. Explicar el origen de estas señales.
(b) Dar ejemplos que ilustren el papel de la formación de puentes E–F–Xe y E–F–Kr (E = cualquier elemento) en estado sólido. ¿En qué grado tiene lugar la formación de puentes entre cationes y aniones y cómo afecta a la descripción de un sólido como iones discretos?

17.12 Sugerir productos para las siguientes reacciones, que no están necesariamente ajustadas en el lado izquierdo:
(a) $KrF_2 + Au \rightarrow$
(b) $XeO_3 + RbOH \rightarrow$
(c) $[XeCl][Sb_2F_{11}] \xrightarrow{298\ K}$
(d) $KrF_2 + B(OTeF_5)_3 \rightarrow$
(e) $C_6F_5XeF + Me_3SiOSO_2CF_3 \rightarrow$
(f) $[C_6F_5XeF_2]^+ + C_6F_5I \rightarrow$

17.13 Consultando la siguiente fuente bibliográfica, evaluar las precauciones de seguridad que se requieren al manejar XeO_4: M. Gerkin and G. J. Schrobilgen (2002) *Inorganic Chemistry*, vol. 41, p. 198.

17.14 Los modos vibracionales de KrF_2 son 590, 449 y 233 cm^{-1}. Explicar por qué solo las bandas a 590 y 233 cm^{-1} se observan en el espectro IR del KrF_2 gas.

17.15 Utilizar la teoría OM para razonar por qué la fuerza del enlace Xe–F en $[XeF]^+$ es mayor que en XeF_2.

Capítulo 18

Compuestos organometálicos de elementos de los bloques *s* y *p*

TEMAS

- Comentarios introductorios
- Compuestos organometálicos del bloque *s*
- Compuestos con enlaces elemento-carbono que implican metales y semimetales del bloque *p*

1	2		13	14	15	16	17	18
H								He
Li	**Be**		**B**	C	N	O	**F**	Ne
Na	**Mg**		**Al**	**Si**	P	S	**Cl**	Ar
K	**Ca**		**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	Br	Kr
Rb	**Sr**	bloque *d*	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	I	Xe
Cs	**Ba**		**Tl**	**Pb**	**Bi**	Po	At	Rn
Fr	Ra							

18.1 Introducción

Este capítulo proporciona una introducción al área amplia de la química organometálica de elementos de los bloques *s* y *p*.

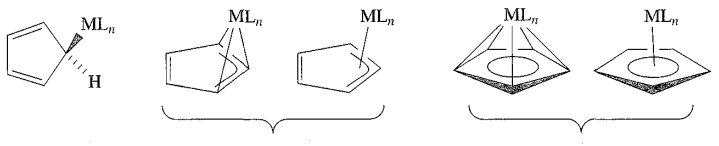
Un compuesto *organometálico* contiene uno o más enlaces metal-carbono.

Los compuestos que contienen enlaces M–C donde M es un elemento del bloque *s* se clasifican fácilmente como organometálicos. Sin embargo, por lo que respecta al bloque *p*, la tendencia de carácter metálico a no metálico significa que el estudio de compuestos estrictamente *organometálicos* ignoraría compuestos

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 18.1 Nomenclatura η para ligandos

En la química organometálica especialmente, es común el uso del prefijo griego η (eta); la letra viene acompañada por un superíndice numérico (por ejemplo, η^3). Este prefijo describe el número de átomos en un ligando que interacciona directamente con el centro metálico, la *hapticidad* del ligando. Por ejemplo, el ligando ciclopentadienilo, $[C_5H_5]^-$ o Cp^-, es versátil en sus modos de enlace y entre los ejemplos se incluyen los siguientes; obsérvese la diferente forma de representar los modos η^3 y η^5. Este tipo de nomenclatura se utiliza también en la química de coordinación, por ejemplo un ligando peroxo η^2 (*véase* estructura **21.3**).



de los semimetales y compuestos de organoboro sintéticamente importantes. Para los objetivos de este capítulo, hemos ampliado la definición de compuesto organometálico para incluir especies con enlaces B–C, Si–C, Ge–C, As–C, Sb–C, Se–C o Te–C. También es relevante en este capítulo el estudio anterior de los fullerenos (*véase*). Con bastante frecuencia, compuestos que contienen por ejemplo enlaces Li–N o Si–N se incluyen al tratar los compuestos organometálicos, pero hemos optado por incorporar estos en los Capítulos 10-16. No se detallan las aplicaciones de los compuestos organometálicos de los grupos principales en síntesis orgánica, pero se proporcionan las referencias adecuadas al final del capítulo. Las abreviaturas de los sustituyentes orgánicos mencionados en este capítulo se definen en el Apéndice 2.

18.2 Grupo 1: organometálicos de los metales alcalinos

Los compuestos orgánicos tales como alquinos terminales (RC≡CH) que contienen átomos de hidrógeno relativamente ácidos forman sales con los metales alcalinos, por ejemplo Reacciones 18.1, 18.2 y 13.30.

$$2EtC{\equiv}CH + 2Na \rightarrow 2Na^+[EtC{\equiv}C]^- + H_2 \quad (18.1)$$

$$MeC{\equiv}CH + K[NH_2] \rightarrow K^+[MeC{\equiv}C]^- + NH_3 \quad (18.2)$$

De manera análoga, en la Reacción 18.3, el grupo CH_2 ácido del ciclopentadieno puede perder un protón para obtener el ligando ciclopentadienilo que es importante sintéticamente en la química organometálica (*véase también*); Na[Cp] puede prepararse también por reacción directa de Na con C_5H_6. El Na[Cp] es pirofórico en el aire, pero su sensibilidad al aire puede ser rebajada por complejación del ion Na^+ con 1,2-dimetoxietano (dme). En estado sólido, [Na(dme)][Cp] es polimérico (Figura 18.1).

(18.3)

Material *pirofórico* es el que arde espontáneamente cuando se expone al aire.

Derivados alquílicos incoloros de Na y K se obtienen por reacciones de *transmetalación* con un dialquilmercurio como producto de partida (Ecuación 18.4).

$$HgMe_2 + 2Na \rightarrow 2NaMe + Hg \quad (18.4)$$

Los compuestos organolíticos son de particular importancia entre los compuestos organometálicos del grupo 1. Pueden sintetizarse tratando un haluro orgánico, RX, con Li (Ecuación 18.5) o por reacciones de metalación (Ecuación 18.6) utilizando *n*-butillitio que está disponible comercialmente en forma de disoluciones en disolventes hidrocarburados (por ejemplo, hexano).

$$^nBuCl + 2Li \xrightarrow{\text{disolvente hidrocarburo}} {}^nBuLi + LiCl \quad (18.5)$$

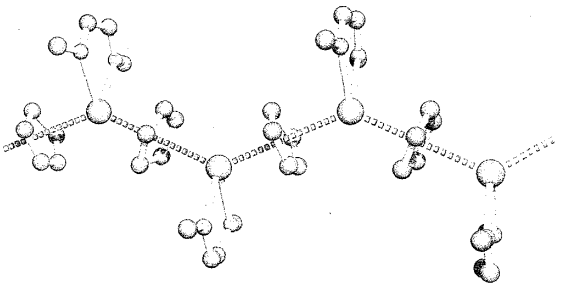


Fig. 18.1 Parte de una cadena que forma la estructura polimérica de [Na(dme)][Cp] (dme = 1,2-dimetoxietano); la cadena en zigzag se destaca con líneas discontinuas rojas. La estructura fue determinada por difracción de rayos X [M. L. Coles *et al.* (2002) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 896]. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad; código de colores: Na, morado; O, rojo; C, gris.

$$^nBuLi + C_6H_6 \rightarrow {}^nBuH + C_6H_5Li \quad (18.6)$$

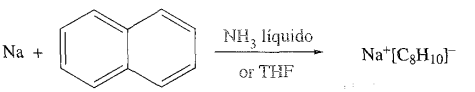
La elección del disolvente para reacciones de organometálicos de metales alcalinos es crítica. Por ejemplo, ^{n}BuLi se descompone en Et_2O para dar ^{n}BuH, C_2H_4 y LiOEt.

Los organometálicos de metales alcalinos son extraordinariamente reactivos y deben manejarse en ausencia de aire y humedad; NaMe, por ejemplo, arde con explosión en el aire.†

Los alquilos y arilos de litio son más estables térmicamente que los correspondientes compuestos de los metales más pesados del grupo 1 (aunque prenden espontáneamente en el aire) y se diferencian de ellos principalmente por ser solubles en hidrocarburos y otros disolventes orgánicos no polares y por ser líquidos o sólidos de bajo punto de fusión. Los compuestos alquilsodio y alquilpotasio son insolubles en la mayor parte de los disolventes orgánicos y, cuando son lo suficientemente estables con respecto a la descomposición térmica, tienen puntos de fusión bastante elevados. En los correspondientes compuestos de bencilo y trifenilmetilo, $Na^+[PhCH_2]^-$ y $Na^+[Ph_3C]^-$ (Ecuación 18.7), la carga negativa en los aniones orgánicos puede estar deslocalizada en los sistemas aromáticos; esto incrementa la estabilidad y las sales son de color rojo.

$$NaH + Ph_3CH \rightarrow Na^+[Ph_3C]^- + H_2 \quad (18.7)$$

El sodio y el potasio también forman sales de color intenso con muchos compuestos orgánicos (por ejemplo, Reacción 18.8). En reacciones como ésta, la oxidación del metal alcalino implica la transferencia de un electrón al sistema aromático produciendo un *anión radical* paramagnético.



(18.8)

† Una fuente de información útil es: D. F. Shriver and M. A. Drezdon (1986) *The Manipulation of Air-sensitive Compounds*, Wiley, New York.

Tabla 18.1 Grado de agregación de compuestos alquillitio seleccionados a temperatura ambiente (a menos que se indique otra cosa).

Compuesto	Disolvente	Especie presente
MeLi	Hidrocarburos	$(MeLi)_6$
MeLi	Éteres	$(MeLi)_4$
^{n}BuLi	Hidrocarburos	$(^n BuLi)_6$
^{n}BuLi	Éteres	$(^n BuLi)_4$
^{n}BuLi	THF a baja temperatura	$(^n BuLi)_4 \rightleftharpoons 2(^n BuLi)_2$
^{t}BuLi	Hidrocarburos	$(^t BuLi)_4$
^{t}BuLi	Et_2O	Principalmente solvatado $(^t BuLi)_2$
^{t}BuLi	THF	Principalmente solvatado ^{t}BuLi

Un *anión radical* es un anión que posee un electrón desapareado.

Los compuestos alquillitio son poliméricos tanto en disolución como en estado sólido. La Tabla 18.1 ilustra el grado en el cual MeLi, ^{n}BuLi y ^{t}BuLi se agregan en disolución. En un tetrámero $(RLi)_4$, los átomos de Li forman una unidad tetraédrica, mientras que en un hexámero $(RLi)_6$, los átomos de Li definen un octaedro. Las Figuras 18.2a y b muestran la estructura de $(MeLi)_4$; la longitud de enlace promedio Li–Li es 261 pm comparada con 267 pm en Li_2 (*véase*); el enlace en compuestos alquillitio es el tema del Problema 18.2 al final del capítulo. Las Figuras 18.2c y d muestran la estructura del núcleo Li_6C_6 de $(LiC_6H_{11})_6$ (C_6H_{11} = ciclohexilo); seis distancias de enlace Li-Li están en el rango 295-298 pm, mientras que las otras seis son apreciablemente más cortas (238-241 pm). La presencia de tales agregados en disolución puede determinarse por espectroscopía RMN multinuclear. El litio posee dos isótopos activos (*véase* y) y las estructuras en disolución de los compuestos alquillitio pueden estudiarse por espectroscopía RMN de ^{6}Li, ^{7}Li y ^{13}C, como ilustra el Ejemplo resuelto 18.1. Los alquilos de Na, K, Rb y Cs cristalizan con estructuras extensas (por ejemplo, KMe adopta la estructura del NiAs, Figura 14.10) o son sólidos amorfos.

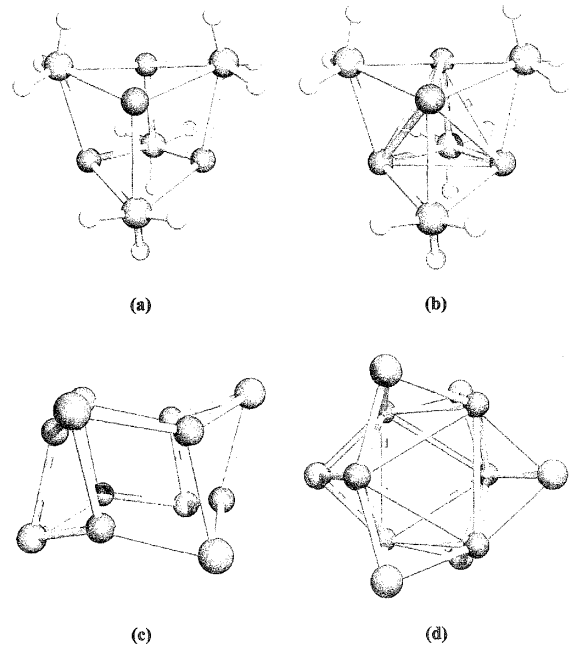
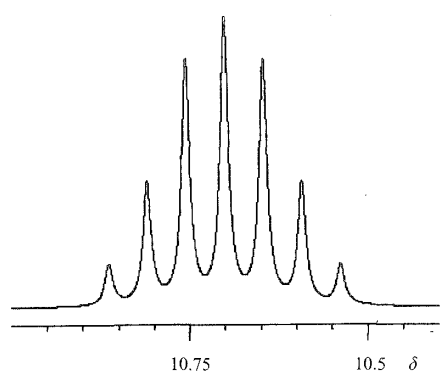


Fig. 18.2 (a) Estructura de $(MeLi)_4$ (difracción de rayos X) para el compuesto perdeuterado [E. Weiss *et al.* (1990) *Chem. Ber.*, vol. 123, p. 79]; los átomos de Li definen una disposición tetraédrica mientras que la unidad Li_4C_4 puede describirse como un cubo distorsionado. Por claridad, no se muestran las interacciones Li–Li en (a) pero el diagrama (b) muestra estas interacciones adicionales. (c) El núcleo Li_6C_6 de $(LiC_6H_{11})_6$ (difracción de rayos X) [R. Zerger *et al.* (1974) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 96, p. 6048]; el núcleo Li_6C_6 puede considerarse como un prisma hexagonal distorsionado con los átomos de Li y C en vértices alternos. (d) Una vista alternativa de la estructura del núcleo Li_6C_6 de $(LiC_6H_{11})_6$ que muestra también las interacciones Li–Li (que se omiten en (c) para mayor claridad); los átomos de Li definen una disposición octaédrica. Código de colores: Li, rojo; C, gris; H, blanco.

Ejemplo resuelto 18.1 Espectroscopía RMN de $(^tBuLi)_4$

La estructura de $(^tBuLi)_4$ es análoga a la de $(MeLi)_4$ mostrada en la Figura 18.2a, pero en la que cada átomo de H has sido sustituido por un grupo metilo. El espectro ^{13}C-RMN de 75 MHz de una muestra de $(^tBuLi)_4$, preparada a partir de ^{6}Li metal, consiste en dos señales, una para los carbonos metílicos y otra para los átomos de carbono cuaternarios. La señal para los carbonos cuaternarios se muestra a continuación: (a) a 185 K y (b) a 299 K. Explicar cómo se originan estas señales.

[Datos: para ^{6}Li, $I = 1$.]



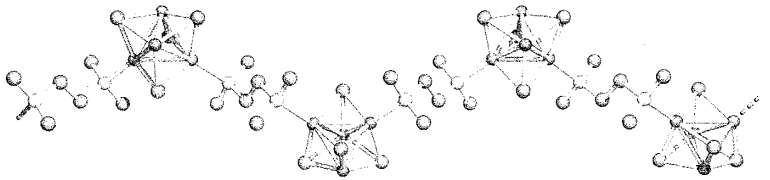
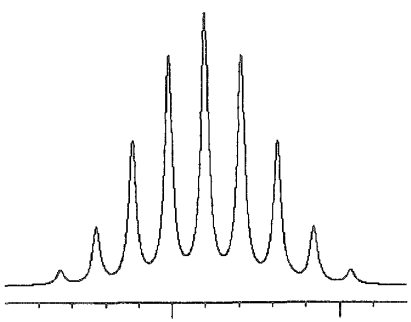


Fig. 18.3 Parte de una cadena polimérica de $[(^{n}BuLi)_4 \cdot TMEDA]_\infty$ que se encuentra en estado sólido; la estructura se determinó por difracción de rayos X. Solo se muestra el primer átomo de carbono de cada cadena ^{n}Bu y todos los átomos de H se omiten por claridad. Las moléculas de TMEDA conectan las unidades $(^{n}BuLi)_4$ por formación de enlaces Li–N [N. D. R. Barnett *et al.* (1993) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, p. 1573]. Código de colores: Li, rojo; C, gris; N, azul.



(b)

En primer lugar, hay que fijarse en que el litio presente en la muestra es ^{6}Li y tiene espín activo ($I = 1$). La naturaleza multiplete de las señales surge del acoplamiento espín-espín ^{13}C-^{6}Li.

Multiplicidad de la señal (número de líneas) = $2nI + 1$

Consideremos la Figura 18.2a con cada átomo de H sustituido por un grupo Me para dar $(^{t}BuLi)_4$. Los átomos de C cuaternarios son los unidos a los centros de Li y, *en la estructura estática*, cada núcleo ^{13}C puede acoplarse con *tres* núcleos ^{6}Li adyacentes y equivalentes.

Multiplicidad de la señal = $(2 \times 3 \times 1) + 1 = 7$

Esto corresponde a las siete líneas (un septuplete) observadas la figura (a) para el espectro de baja temperatura. Obsérvese que el patrón *no* es *binomial*. A 299 K, se observa un multiplete de nueve líneas (no binomial).

Multiplicidad de la señal = $(2 \times n \times 1) + 1 = 9$

$n = 4$

Esto significa que la molécula es fluxional y que cada núcleo ^{13}C cuaternario «ve» cuatro núcleos ^{6}Li equivalentes en la escala temporal de la espectroscopía RMN. Podemos concluir que a 185 K, la molécula posee una estructura estática pero cuando la temperatura se eleva a 299 K, hay suficiente energía disponible para permitir que tenga lugar un proceso fluxional que intercambia los grupos ^{t}Bu.

Para una discusión completa, *véase* la fuente de estos datos experimentales: R. D. Thomas *et al.* (1986) *Organometallics*, vol. 5, p. 1851.

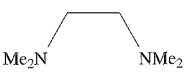
[Para detalles sobre espectroscopía RMN: *véase* ; el Caso 4 en esta sección se refiere a un multiplete no binomial.]

Ejercicios de autoevaluación

1. Por los datos anteriores, ¿Qué se esperaría ver en el espectro ^{13}C-RMN a 340 K?

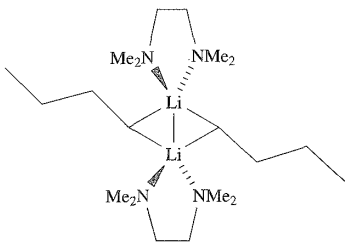
   [*Respuesta* multiplete de nueve líneas no binomial]

2. El espectro ^{13}C-RMN de $(^{t}BuLi)_4$ a 185 K se denomina «espectro limitante a baja temperatura». Explicar su significado.



(18.1)

Los compuestos alquilos amorfos de metales alcalinos tales como $^{n}BuNa$ son normalmente insolubles en los disolventes ordinarios, pero se hacen solubles con el ligando quelante TMEDA (**18.1**).† La adición de este ligando puede romper los agregados de alquillitio para dar complejos de nuclearidad más baja, por ejemplo $[^{n}BuLi \cdot TMEDA]_2$, **18.2**. Sin embargo, estudios detallados han revelado que este sistema dista de ser sencillo y, en condiciones diferentes, es posible aislar cristales de $[^{n}BuLi \cdot TMEDA]_2$ o $[(^{n}BuLi)_4 \cdot TMEDA]_\infty$ (Figura 18.3). En el caso de $(MeLi)_4$, la adición de TMEDA no conduce a la ruptura del clúster y un estudio por difracción de rayos X de $(MeLi)_4 \cdot 2TMEDA$ confirma la presencia de tetrámeros y moléculas de amina en la red cristalina.



(18.2)

Los compuestos organolíticos (especialmente MeLi y $^{n}BuLi$) son de enorme importancia como reactivos sintéticos. Entre los

† La abreviatura TMEDA viene del nombre (no IUPAC) *N,N,N'N'*-tetrametilendiamina.

muchos usos de los alquilos y arilos organolíticos están la conversión de trihaluros de boro en compuestos de organoboro (Ecuación 18.9) y las reacciones similares con otros haluros del bloque *p* (por ejemplo, $SnCl_4$).

$$3^nBuLi + BCl_3 \rightarrow {}^nBu_3B + 3LiCl \qquad (18.9)$$

Los alquillitio son catalizadores importantes en la industria del caucho sintético para la polimerización estereoespecífica de alquenos.

18.3 Organometálicos del grupo 2

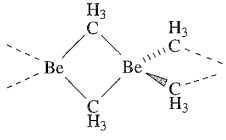
Berilio

El mejor método para preparar alquilos y arilos de berilio es el tipo de Reacción 18.10 y 18.11, respectivamente. Estos compuestos se hidrolizan en agua y se inflaman en el aire.

$$HgMe_2 + Be \xrightarrow{383\ K} Me_2Be + Hg \qquad (18.10)$$

$$2PhLi + BeCl_2 \xrightarrow{Et_2O} Ph_2Be + 2LiCl \qquad (18.11)$$

En fase vapor, Me_2Be es monomérico con una unidad lineal C–Be–C (Be–C = 170 pm); el enlace se describió en la Sección 4.2. La estructura en estado sólido es polimérica (18.3) y se parece a la de $BeCl_2$ (Figura 11.3b). Sin embargo, mientras que el enlace en $BeCl_2$ puede describirse en términos de un esquema de enlace localizado (Figura 11.3c), no hay suficientes electrones de valencia disponibles en $(Me_2Be)_n$ para una descripción análoga del enlace. En lugar de eso, se recurre a los enlaces 3c-2e, como se describió para BeH_2 (*véase* y texto asociado). Los alquilos superiores están cada vez polimerizados en menor grado y el derivado *terc*-butilo es monomérico en cualquier condición.



(18.3)

$$2Na[Cp] + BeCl_2 \rightarrow Cp_2Be + 2NaCl \qquad (18.12)$$

La Reacción 18.12 conduce a la formación de Cp_2Be y, en estado sólido, la estructura (Figura 18.4a) está de acuerdo con la descripción (η^1-Cp)(η^5-Cp)Be. Los estudios de difracción de electrones y espectroscópicos de Cp_2Be en fase gas han proporcionado imágenes contradictorias de la estructura, pero datos recientes indican que se parece a la observada en estado sólido más que a (η^5-Cp)$_2$Be, propuesta originalmente. Sin embargo, en disolución el espectro ^{1}H-RMN muestra que *todos* los ambientes de protón son equivalentes incluso a 163 K. Además, la estructura en estado sólido no es tan sencilla como muestra la Figura 18.4a; el átomo de Be está *desordenado* (*véase*) en dos posiciones equivalentes mostradas en la Figura 18.4b y, de esta manera, los datos de espectroscopía RMN en disolución pueden interpretarse en términos de un proceso fluxional en el cual los átomos de Be se mueven entre estas dos posiciones. El compuesto $(C_5HMe_4)_2Be$ puede prepararse a temperatura ambiente a partir de $BeCl_2$ y $K[C_5HMe_4]$. En estado sólido a 113 K, es similar estructuralmente a Cp_2Be aunque, en $(C_5HMe_4)_2Be$, el átomo de Be no está desordenado. Los datos de espectroscopía ^{1}H-RMN en disolución para $(C_5HMe_4)_2Be$ son consistentes con que la molécula sea fluxional hasta 183 K. El derivado totalmente metilado $(C_5Me_5)_2Be$ se prepara mediante la Reacción 18.13. A diferencia de Cp_2Be y $(C_5HMe_4)_2Be$, $(C_5Me_5)_2Be$ posee una estructura *sándwich* en la cual los dos anillos C_5 son paralelos y están alternados (Figura 18.5), es decir, el compuesto se formula como $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Be$.

$$2K[C_5Me_5] + BeCl_2 \xrightarrow[388\ K]{Et_2O/\text{tolueno}} (C_5Me_5)_2Be + 2KCl \qquad (18.13)$$

En un *complejo sándwich*, los centros metálicos están situados entre dos ligandos hidrocarburo con enlace π (o derivado). Los complejos del tipo (η^5-Cp)$_2$M se llaman *metalocenos*.

En el Cuadro 18.2 se consideran esquemas de enlace en complejos que contienen ligandos Cp^-.

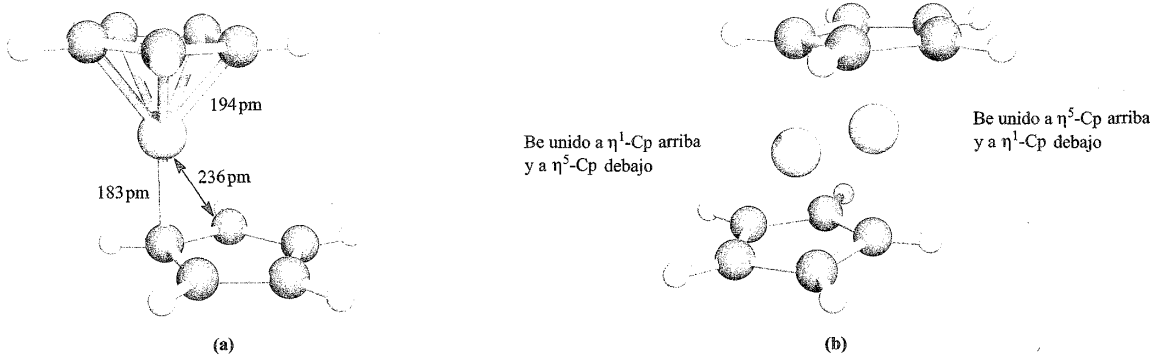


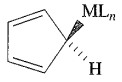
Fig. 18.4 (a) Estructura en estado sólido de Cp_2Be determinada por difracción de rayos X a 128 K [K. W. Nugent *et al.* (1984) *Aust. J. Chem.*, vol. 37, p. 1601]. (b) La misma estructura mostrando las dos posiciones equivalentes en las que el átomo de Be está desordenado. Código de colores: Be, amarillo; C, gris; H, blanco.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 18.2 Enlace en complejos ciclopentadienilo

Modo η^1

La descripción del enlace para un ligando $[\eta^1\text{-Cp}]^-$ es simple. El enlace sencillo M–C es una interacción localizada de dos centros dos electrones:

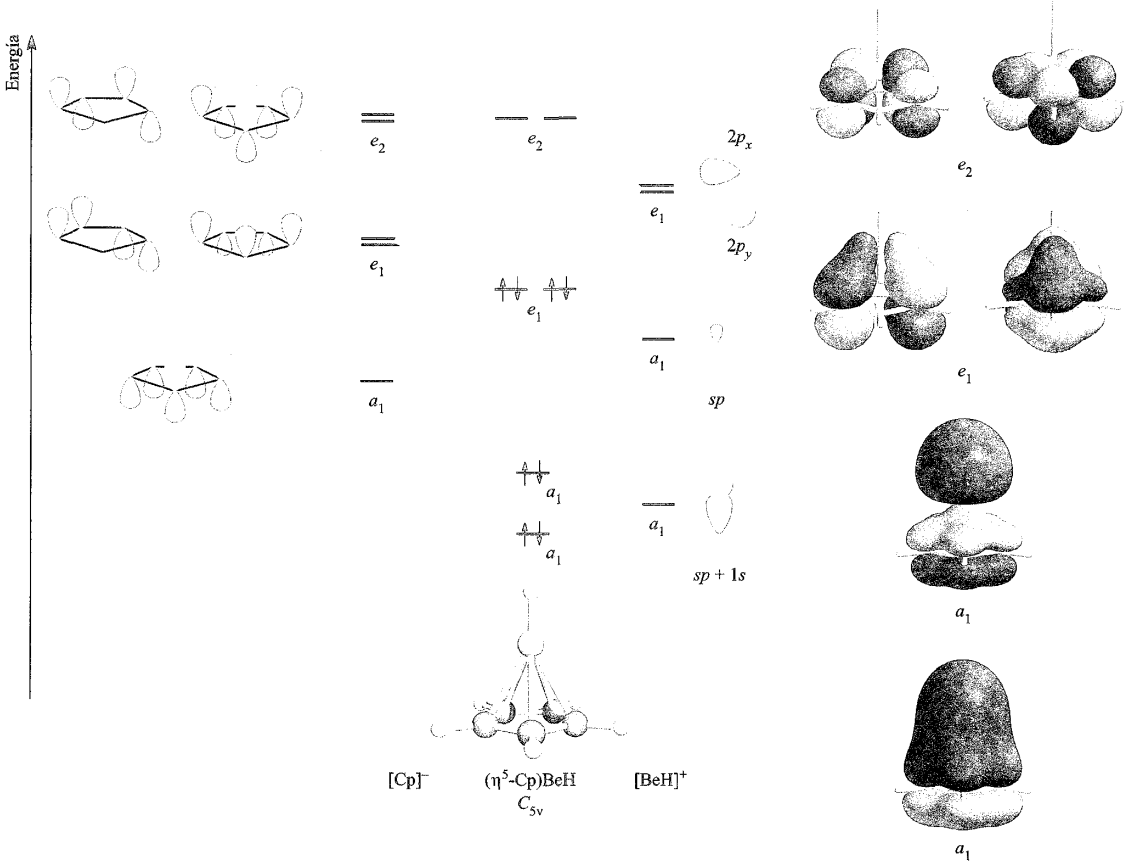


Modo η^5

Si los cinco átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo interaccionan con el centro metálico, el enlace se describe más fácilmente en términos de un esquema OM. Una vez formado el esqueleto de enlaces σ del ligando $[\text{Cp}]^-$, queda un orbital atómico $2p_z$ por átomo de C y son posibles cinco combinaciones. El diagrama OM muestra la formación de $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{BeH}$ (C_{5v}), un compuesto modelo que permite ver cómo interacciona el ligando $[\eta^5\text{-Cp}]^-$ con un fragmento metálico del bloque *s* o *p*. Para la formación del fragmento $[\text{BeH}]^+$, podemos utilizar un esquema de hibridación *sp*; un híbrido *sp* señala hacia el átomo de H y el otro hacia el anillo Cp. Utilizando el procedimiento indicado en el **Capítulo 4**, los orbitales de la unidad $[\text{BeH}]^+$ se clasifican por su simetría a_1 o e_1 dentro del grupo puntual C_{5v}. Para resolver los orbitales π del ligando $[\text{Cp}]^-$, se determina en primer lugar cuántos orbitales $2p_z$ del C permanecen inalterados por cada operación de simetría del grupo puntual C_{5v} (**Apéndice 3**). El resultado se resume en la fila de caracteres:

E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$
5	0	0	1

Esta fila puede obtenerse sumando las filas de caracteres para las representaciones A_1, E_1 y E_2 en la tabla de caracteres para C_{5v}. Así, los cinco orbitales π de $[\text{Cp}]^-$ poseen simetría a_1, e_1 y e_2. Aplicando los métodos descritos en el **Capítulo 4**, pueden determinarse las funciones de onda para estos orbitales; los orbitales se muestran de



manera esquemática en el lado izquierdo del diagrama de la página anterior. El diagrama OM se construye haciendo corresponder la simetría de los orbitales del fragmento; puede ocurrir la mezcla entre los dos orbitales a_1 del fragmento $[BeH]^+$. El resultado son cuatro OM enlazantes (a_1 y e_1); los orbitales e_2 de $[Cp]^-$ son no enlazantes con respecto a las interacciones Cp–BeH. (Los OM antienlazantes se han omitido en el diagrama.) Ocho electrones están disponibles para ocupar los OM a_1 y e_1. La representación de los OM a_1, e_1 y e_2 se muestra en el lado derecho de la figura y pone de manifiesto que el conjunto e_1 posee carácter enlazante Be–C, mientras que ambos OM a_1 exhiben carácter enlazante Be–C y Be–H.

El enlace en complejos ciclopentadienilo de metales del bloque *d* (*véase* **Capítulo 23**) puede describirse de manera análoga pero debe permitir la participación de los orbitales *d* del metal.

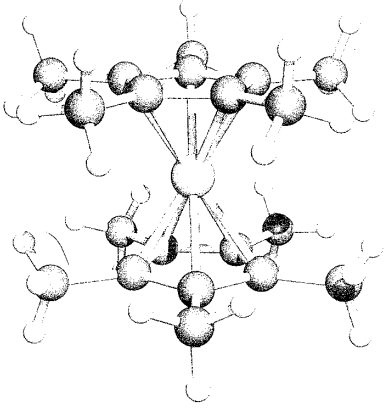


Fig. 18.5 Estructura en estado sólido (difracción de rayos X a 113 K) de $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Be$ [M. del Mar Conejo *et al.* (2000) *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 39, p. 1949]. Código de colores: Be, amarillo; C, gris; H, blanco.

Magnesio

Los haluros de alquil y aril magnesio (reactivos de Grignard, representados por la fórmula RMgX) son muy bien conocidos debido a su uso en la química orgánica de síntesis (*véase* la lista de bibliografía adicional en este capítulo). La preparación general de un reactivo de Grignard (Ecuación 18.14) requiere la activación inicial del metal, por ejemplo por adición de I_2.

$$Mg + RX \xrightarrow{Et_2O} RMgX \qquad (18.14)$$

La transmetalación del compuesto organomercúrico adecuado es un método útil para preparar reactivos de Grignard puros (Ecuación 18.15) y la Transmetalación 18.16 puede utilizarse para sintetizar compuestos del tipo R_2Mg.

$$Mg + RHgBr \rightarrow Hg + RMgBr \qquad (18.15)$$

$$Mg + R_2Hg \rightarrow Hg + R_2Mg \qquad (18.16)$$

Aunque las Ecuaciones 18.14-18.16 muestran el organomagnesiano como una especie sencilla, esto supone una simplificación excesiva. Una coordinación dos en el Mg para R_2Mg solo se observa en estado sólido cuando los grupos R son especialmente voluminosos, por ejemplo $Mg\{C(SiMe_3)_3\}_2$ (Figura 18.6a). Los reactivos de Grignard generalmente están solvatados y los datos de estructuras cristalinas demuestran que el centro de Mg está normalmente en posición tetraédrica, por ejemplo en $EtMgBr \cdot 2Et_2O$ (Figura 18.6b) y $PhMgBr \cdot 2Et_2O$. Se han observado pocos ejemplos de coordinación 5 y 6, por ejemplo en **18.4** donde el ligando macrocíclico impone el número de coordinación más elevado para el centro metálico. La preferencia por una estructura octaédrica puede controlarse con una elección cuidadosa del grupo R, por ejemplo R = tienilo como en el complejo **18.5**. La introducción de dos o más ligandos bidentados en la esfera de coordinación octaédrica lleva a la posibilidad de *estereoisomería*, por ejemplo

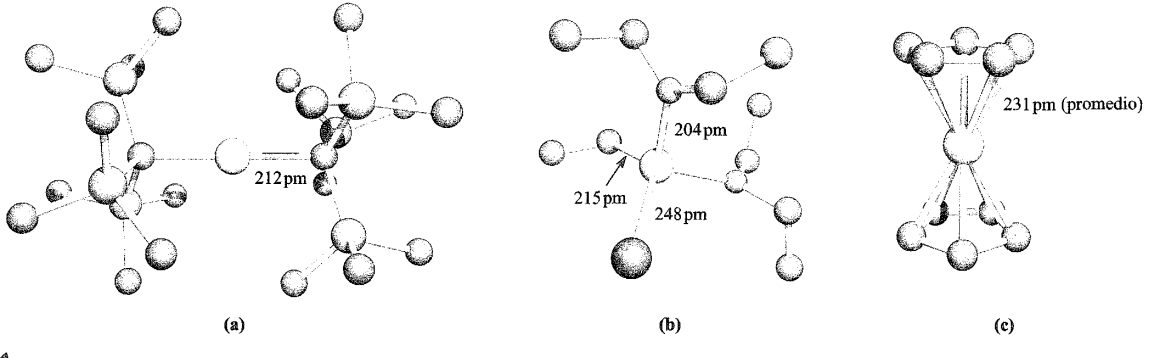


Fig. 18.6 Estructuras en estado sólido determinadas por difracción de rayos X de (a) $Mg\{C(SiMe_3)_3\}_2$ [S. S. Al-Juaid *et al.* (1994) *J. Organomet. Chem.*, vol. 480, p. 199], (b) $EtMgBr \cdot 2Et_2O$ [L. J. Guggenberger *et al.* (1968) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 90, p. 5375] y (c) Cp_2Mg en el cual cada anillo está en un modo η^5 y los dos anillos están mutuamente alternados [W. Bunder *et al.* (1975) *J. Organomet. Chem.*, vol. 92, p. 1]. Los átomos de H se han omitido por claridad; código de colores: Mg, amarillo; C, gris; Si, rosa; Br, marrón; O, rojo.

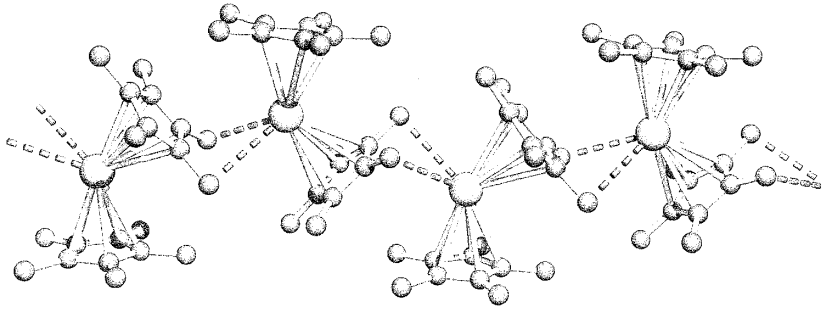
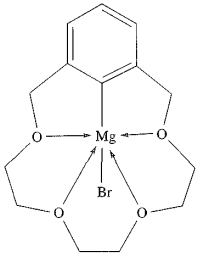
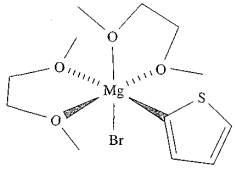


Fig. 18.7 Parte de una cadena en la estructura polimérica (difracción de rayos X a 118 K) de $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Ba$ que ilustra las unidades de metaloceno angulares [R. A. Williams *et al.* (1988) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1045]. Los átomos de H se han omitido; código de colores: Ba, naranja; C, gris.

18.5 es quiral (*véanse* y). Los reactivos de Grignard enantioméricamente puros tienen potencial para su uso en síntesis orgánica estereoselectiva. Las disoluciones de reactivos de Grignard pueden contener varias especies, por ejemplo RMgX, R_2Mg, MgX_2, $RMg(\mu\text{-}X)_2MgR$, que incluso pueden estar solvatadas. La posición del equilibrio entre estas especies depende en gran medida de la concentración, la temperatura y el disolvente; los disolventes fuertemente dadores favorecen las especies monoméricas en las que se coordinan con el centro metálico.



(18.4)



(18.5)

En comparación con su análogo de berilio, Cp_2Mg tiene la estructura mostrada en la Figura 18.6c, es decir, dos ligandos ciclopentadienilo η^5 y es similar estructuralmente al ferroceno (*véase*). La reacción entre Mg y C_5H_6 da Cp_2Mg, que se descompone en agua; con frecuencia se deduce por tanto que el compuesto es iónico y, de hecho, los enlaces largos Mg–C en estado sólido así como los datos de espectroscopía IR y Raman sugieren un apreciable carácter iónico.

Calcio, estroncio y bario

Los metales más pesados del grupo 2 son muy electropositivos y el enlace metal-ligando se considera en general predominantemente iónico. No obstante, esto sigue siendo un tema de debate e investigación teórica. Mientras que Cp_2Be y Cp_2Mg son monoméricos y solubles en disolventes hidrocarbonados, Cp_2Ca, Cp_2Sr y Cp_2Ba son poliméricos y no se disuelven en éteres e hidrocarburos. El aumento del impedimento estérico de los sustituyentes en los anillos de 5 miembros lleva a cambios estructurales en estado sólido y cambios en las propiedades de las disoluciones, por ejemplo $(C_5Me_5)_2Ba$ es polimérico, $\{1,2,4\text{-}(SiMe_3)_3C_5H_2\}_2Ba$ es dimérico y $(^iPr_5C_5)_2Ba$ es monomérico. Los derivados de metaloceno oligoméricos de Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+} exhiben normalmente unidades angulares $C_5\text{–}M\text{–}C_5$ (Figura 18.7 y *véase* el final de la), pero en $(^iPr_5C_5)_2Ba$ los anillos de 5 miembros son paralelos. Los anillos $^iPr_5C_5$ son muy voluminosos y forman un sándwich con el ion Ba^{2+} protegiéndolo y haciendo que el $(^iPr_5C_5)_2Ba$ sea estable en el aire. En la década de 1990 hubo avances significativos en la química organometálica de los metales más pesados del grupo 2, siendo uno de los estímulos la búsqueda de precursores para su uso en la deposición química en fase vapor (*véase*). Algunos métodos sintéticos representativos se dan en las Ecuaciones 18.17-18.20, donde M = Ca, Sr o Ba.[†]

$$Na[C_5R_5] + MI_2 \xrightarrow[\text{(por ejemplo THF, } Et_2O)]{\text{éter}} NaI + (C_5R_5)MI(\text{éter})_x \qquad (18.17)$$

$$2C_5R_5H + M\{N(SiMe_3)_2\}_2 \xrightarrow{\text{tolueno}} (C_5R_5)_2M + 2NH(SiMe_3)_2 \qquad (18.18)$$

$$3K[C_5R_5] + M(O_2SC_6H_4\text{-}4\text{-}Me)_2 \xrightarrow{\text{THF}} K[(C_5R_5)_3M](THF)_3 + 2K[O_2SC_6H_4\text{-}4\text{-}Me] \qquad (18.19)$$

$$(C_5R_5)CaN(SiMe_3)_2(THF) + HC{\equiv}CR' \xrightarrow{\text{tolueno}} (C_5R_5)(THF)Ca(\mu\text{-}C{\equiv}CR')_2Ca(THF)(C_5R_5) \qquad (18.20)$$

Ejemplo resuelto 18.2 Complejos ciclopentadienilo de Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+}

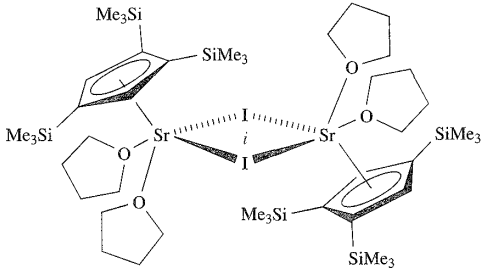
En estado sólido, $(\eta^5\text{-}1,2,4\text{-}(SiMe_3)_3C_5H_2)SrI(THF)_2$ existe como dímeros cada uno con un centro de inversión. Sugerir en qué se

[†] Para más detalles, *véase*: T. P. Hanusa (2000) *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 210, p. 329.

basa la estructura dimérica y dibujar un diagrama para mostrar la estructura del dímero.

Los ligandos yoduro tienen la posibilidad de formar puentes entre dos centros de Sr.

Al dibujar la estructura, hay que asegurarse de que las dos mitades del dímero están relacionadas por un centro de inversión, *i* (*véase* [illegible]):



Ejercicios de autoevaluación

1. «(η^5-$C_5{}^iPr_4H$)CaI» puede estabilizarse en presencia de THF como complejo de THF. Sin embargo, la eliminación del THF de coordinación al calentar da como resultado la reacción:

$$2(\eta^5\text{-}C_5{}^iPr_4H)CaI \rightarrow (\eta^5\text{-}C_5{}^iPr_4H)_2Ca + CaI_2$$

Comentar estas observaciones.

2. La reacción de BaI_2 con $K[1,2,4\text{-}(SiMe_3)_3C_6H_2]$ da un compuesto A y una sal iónica. El espectro ^{1}H-RMN en disolución de A muestra singletes a δ 6.69 (2H), 0.28 (18H) y 0.21 (9H). Sugerir la identidad de A y asignar el espectro ^{1}H-RMN.

[Para más información y respuestas, *véase*: M. J. Harvey *et al.* (2000) *Organometallics*, vol. *19*, p. *1556*.]

18.4 Grupo 13

Boro

Ya se han estudiado los siguientes aspectos de los compuestos organometálicos de boro:

- reacciones de alquenos con B_2H_6 para dar compuestos R_3B (*véase* [illegible]);
- preparación de $B_4{}^tBu_4$ ([illegible]);
- organoboranos que también contienen enlaces B–N ([illegible]).

Los organoboranos del tipo R_3B pueden prepararse por la Reacción 18.21 o por la reacción de hidroboración mencionada anteriormente.

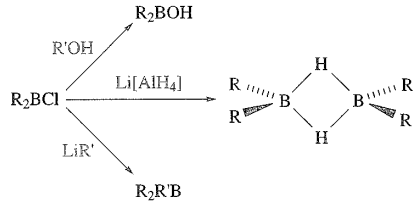
$$Et_2O \cdot BF_3 + 3RMgX \rightarrow R_3B + 3MgXF + Et_2O$$
$$(R = \text{alquilo o arilo}) \qquad (18.21)$$

Los trialquilboranos son monoméricos e inertes frente al agua, pero son pirofóricos; los compuestos de triarilo son menos reactivos. Ambos grupos de compuestos contienen B con coordinación 3 plana y actúan como ácidos de Lewis frente a aminas y carbaniones (*véanse también* [illegible] y [illegible]). La Reacción 18.22 muestra un ejemplo importante; el tetrafenilborato de sodio es soluble en agua pero las sales de cationes monopositivos más grandes (por ejemplo, K^+) son insolubles. Esto hace que $Na[BPh_4]$ sea útil en la precipitación de iones de metales grandes.

$$BPh_3 + NaPh \rightarrow Na[BPh_4] \qquad (18.22)$$

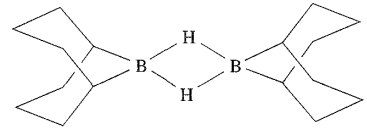
Los compuestos del tipo R_2BCl y $RBCl_2$ pueden prepararse por reacciones de transmetalación (por ejemplo, Ecuación 18.23) y son útiles sintéticamente (por ejemplo, Reacciones 12.63 y 18.24).

$$PhBCl_2 + Ph_3SnCl \leftarrow BCl_3 + Ph_4Sn$$
$$\rightarrow Ph_2BCl + Ph_2SnCl_2 \qquad (18.23)$$



(18.24)

El enlace en $R_2B(\mu\text{-}H)_2BR_2$ puede describirse de manera similar al de B_2H_6 (*véase* [illegible]). Un importante miembro de esta familia es **18.6**, conocido normalmente como 9-BBN,[†] que se utiliza para la reducción regioselectiva de cetonas, aldehídos, alquinos y nitrilos.



(18.6)

Utilizando sustituyentes orgánicos voluminosos (por ejemplo, mesitilo = 2,4,6- $Me_3C_6H_2$), es posible estabilizar compuestos del tipo $R_2B{-}BR_2$. Estos deben ser contrastados con $X_2B{-}BX_2$ donde X = halógeno o NR_2 en los cuales hay solapamiento π X → B (*véanse* [illegible] y [illegible]). La reducción de dos electrones de $R_2B{-}BR_2$ da $[R_2B{=}BR_2]^{2-}$, análogo isoelectrónico de un alqueno. El esqueleto plano B_2C_4 se ha confirmado por difracción de rayos X para $Li_2[B_2(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)_3Ph]$, aunque hay una interacción importante entre la unidad B=B y dos centros de Li^+. El acortamiento del enlace B–B al pasar de $B_2(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)_3Ph$ (171 pm) a $[B_2(2,4,6,\text{-}Me_3C_6H_2)_3Ph]^{2-}$ (163 pm) es menor del que podría esperarse y esta observación se atribuye a la gran repulsión culombiana entre los dos centros de B^-.

Aluminio

Los compuestos alquilaluminio pueden prepararse mediante la Reacción de transmetalación 18.25 o a partir de reactivos de

[†] El nombre sistemático de 9-BBN es 9-borabiciclo[3.3.1]nonano.

APLICACIONES

Cuadro 18.3 Catalizadores de Ziegler-Natta

La polimerización de alquenos es de gran importancia industrial y una cuestión clave es la producción de polímeros regulares estereoquímicamente; el polipropileno isotáctico tiene punto de fusión, densidad y resistencia a la tensión mayores que la forma atáctica. El uso de catalizadores de Ziegler-Natta heterogéneos controla no solo la estereoespecificidad del polímero sino que permite también que la polimerización de $RCH{=}CH_2$ ($R = H$ o CH_3) se lleve a cabo a 298 K y a presión atmosférica. En esto se diferencia de los primeros procesos que transcurrían a temperatura y presión elevadas. El catalizador de Ziegler-Natta está formado por $TiCl_4$ y Et_3Al con Et_2AlCl como cocatalizador; su desarrollo les valió a K. Ziegler y G. Natta el Premio Nobel de Química en 1963. A Ziegler se debe también que se iniciara el uso de los compuestos trialquilaluminio como catalizadores para el alargamiento de cadena en alcanos sin ramificar:

$$Et_3Al + nCH_2 = CH_2 \rightarrow Et_2Al(CH_2CH_2)_nEt$$

La consiguiente conversión en alcoholes de cadena larga es de importancia comercial en la industria de los detergentes.

Los catalizadores de Ziegler-Natta se estudian más en el **Cuadro 23.7** y la **Sección 26.7**.

Para una discusión adicional sobre industrias importantes, *véase:*

S. Dobson (1995) *Chemistry & Industry*, p. 870 – «Mercado de las fibras artificiales: agitación y cambio recientes».

R. G. Harvan (1997) *Chemistry & Industry*, p. 212 – «Polietileno: nuevas tendencias para un producto termoplástico».

D. F. Oxley (1996) *Chemistry & Industry*, p. 535 – «Mercado mundial para el polipropileno».

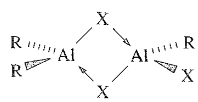
Grignard (Ecuación 18.26). A escala industrial, se emplea la reacción directa del Al con un alqueno terminal y H_2 (Ecuación 18.27).

$$2Al + 3R_2Hg \rightarrow 2R_3Al + 3Hg \quad (18.25)$$

$$AlCl_3 + 3RMgCl \rightarrow R_3Al + 3MgCl_2 \quad (18.26)$$

$$Al + \tfrac{3}{2}H_2 + 3R_2C = CH_2 \rightarrow (R_2CHCH_2)_3Al \quad (18.27)$$

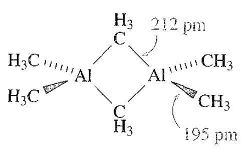
Las reacciones entre Al y haluros de alquilo dan haluros de alquilaluminio (Ecuación 18.28); obsérvese que **18.7** está en equilibrio con $[R_2Al(\mu\text{-}X)_2AlR_2]$ y $[RXAl(\mu\text{-}X)_2AlRX]$ a través de una reacción de redistribución, pero **18.7** predomina en la mezcla.

2Al + 3RX ⟶  (18.28)

(18.7)

$$Al + \tfrac{3}{2}H_2 + 2R_3Al \rightarrow 3R_2AlH \quad (18.29)$$

Los hidruros de alquilaluminio se obtienen por la Reacción 18.29. Estos compuestos, aunque inestables en el aire y en el agua, son catalizadores importantes para la polimerización de alquenos y otros compuestos orgánicos insaturados. Los catalizadores de Ziegler-Natta que contienen compuestos trialquilaluminio se introducen en el Cuadro 18.3.



(18.8)

Anteriormente señalamos que los compuestos R_3B son monoméricos. Por el contrario, los trialquilaluminio forman dímeros. Aunque esto se asemeja al comportamiento de los haluros, estudiado en la Sección 12.6, hay diferencias en el enlace. El trimetilaluminio (pf 313 K) posee la estructura **18.8** y así los esquemas de enlace pueden desarrollarse de manera similar al B_2H_6. El hecho de que $Al{-}C_{puente} > Al{-}C_{terminal}$ es consistente con enlaces 3c-2e en los puentes Al–C–Al, pero con enlaces terminales 2c-2e. Existen equilibrios en disolución entre dímero y monómero, estando el monómero más favorecido al aumentar el impedimento estérico del grupo alquilo. Los haluros de alquilo mixtos también dimerizan como se pone de manifiesto en la estructura **18.7**, pero con grupos R especialmente voluminosos el monómero (con Al trigonal plano) está favorecido, por ejemplo $(2,4,6\text{-}{}^tBu_3C_6H_2)AlCl_2$ (Figura 18.8a). El trifenilaluminio también existe como dímero, pero en el derivado mesitilo (mesitilo = $2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2$), el impedimento estérico de los sustituyentes estabiliza el monómero. La Figura 18.8b muestra la estructura de $Me_2Al(\mu\text{-}Ph)_2AlMe_2$, y la orientación de los grupos fenilos puente es la misma que en $Ph_2Al(\mu\text{-}Ph)_2AlPh_2$. Esta orientación está favorecida estéricamente y coloca a cada átomo de carbono *ipso* en un ambiente aproximadamente tetraédrico.

El átomo de carbono *ipso* de un anillo fenilo es aquel al que está unido el sustituyente; por ejemplo en PPh_3, el C *ipso* de cada Ph está unido al P.

En dímeros que contienen puentes $RC{\equiv}C$, interviene un tipo diferente de enlace. La estructura de $Ph_2Al(PhC{\equiv}C)_2AlPh_2$ (**18.9**) muestra que los puentes alquinilos se inclinan hacia uno de los centros de Al. Esto se interpreta en términos de su comportamiento como ligandos σ,π: cada uno forma un enlace σ Al–C e interacciona con el segundo centro de Al utilizando el enlace π $C{\equiv}C$. De esta manera, cada grupo alquinilo puede proporcionar tres electrones para el enlace puente a diferencia de los grupos alquilo o arilo que suministran un electrón; el enlace se muestra esquemáticamente en **18.10**.

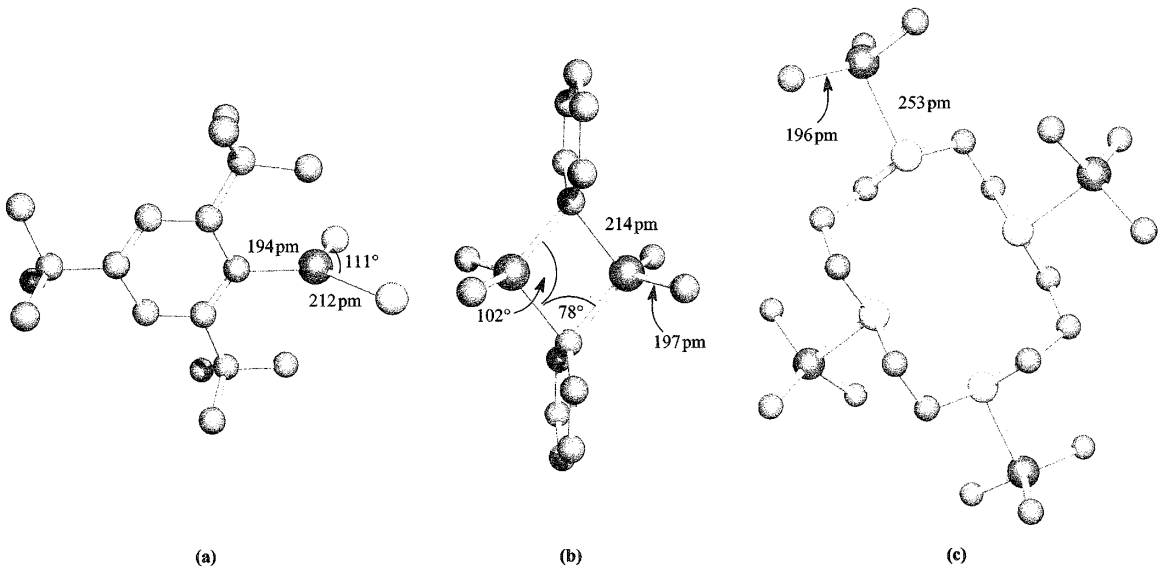
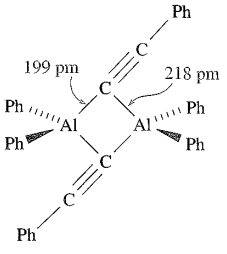
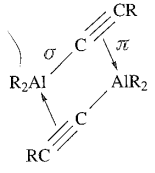


Fig. 18.8 Estructura en estado sólido (difracción de rayos X) de (a) $(2,4,6\text{-}^{t}Bu_3C_6H_2)AlCl_2$] [R. J. Wehmschulte *et al.* (1996) *Inorg. Chem.*, vol. 35, p. 3262], (b) $Me_2Al(\mu\text{-}Ph)_2AlMe_2$ [J. F. Malone *et al.* (1972) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 2649] y (c) el aducto $L \cdot (AlMe_3)_4$ donde L es el ligando macrocíclico de azufre 1,4,8,11-tetratiaciclotetradecano [G. H. Robinson *et al.* (1987) *Organometallics*, vol. 6, p. 887]. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad; código de colores: Al, azul; C, gris; Cl, verde; S, amarillo.



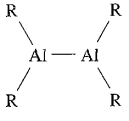
(18.9)



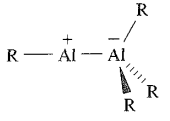
(18.10)

Los derivados trialquilaluminio se comportan como ácidos de Lewis formando una serie de aductos, por ejemplo $R_3N \cdot AlR_3$, $K[AlR_3F]$, $Ph_3P \cdot AlMe_3$ y complejos más exóticos como el de la Figura 18.8c. Cada aducto contiene un átomo de Al en posición tetraédrica. Los compuestos trialquilaluminio son ácidos de Lewis más fuertes que R_3B o R_3Ga y la secuencia para el grupo 13 sigue la tendencia $R_3B < R_3Al > R_3Ga > R_3In > R_3Tl$.

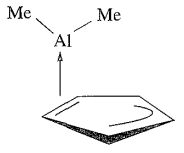
El primer derivado $R_2Al{-}AlR_2$ se dio a conocer en 1988 y fue preparado por reducción con potasio de $\{(Me_3Si)_2CH\}_2AlCl$, estéricamente impedido. La distancia de enlace Al–Al en $\{(Me_3Si)_2CH\}_4Al_2$ es 266 pm (comparar r_{cov} = 130 pm) y el esqueleto Al_2C_4 es *plano* a pesar de ser un compuesto con enlace sencillo. Un compuesto relacionado es $(2,4,6\text{-}^{i}Pr_3C_6H_2)_4Al_2$ (Al–Al = 265 pm) y en este caso el esqueleto Al_2C_4 no es plano (ángulo entre los dos planos AlC_2 = 45°). La reducción de un electrón de Al_2R_4 (R = $2,4,6\text{-}^{i}Pr_3C_6H_2$) da el anión radical $[Al_2R_4]^-$ con un orden de enlace Al–Al formal de 1.5. De acuerdo con la presencia de una contribución π, el enlace Al–Al se acorta a 253 pm al reducirse, para R = $(Me_3Si)_2CH$ y 247 pm para R = $2,4,6\text{-}^{i}Pr_3C_6H_2$; en ambos aniones, el esqueleto Al_2R_4 es esencialmente plano. En teoría, un dialano $R_2Al{-}AlR_2$, **18.11**, posee un isómero, **18.12** y es un ejemplo de tal especie (η^5-C_5Me_5)Al–Al(C_6F_5)$_3$. El enlace Al–Al (259 pm) en este compuesto es más corto que en compuestos del tipo $R_2Al{-}AlR_2$ lo que está de acuerdo con la contribución iónica de la interacción Al-Al en el isómero **18.12**.



(18.11)



(18.12)



(18.13)

La reacción entre ciclopentadieno y Al_2Me_6 da $CpAlMe_2$ que es un sólido volátil. En fase gas, es monomérico con un modo de enlace η^2-Cp (**18.13**). Esto de hecho reparte el anillo ciclopentadienilo en una parte alqueno y otra alilo, ya que solo dos de los cinco electrones π se ceden al centro metálico. En estado sólido,

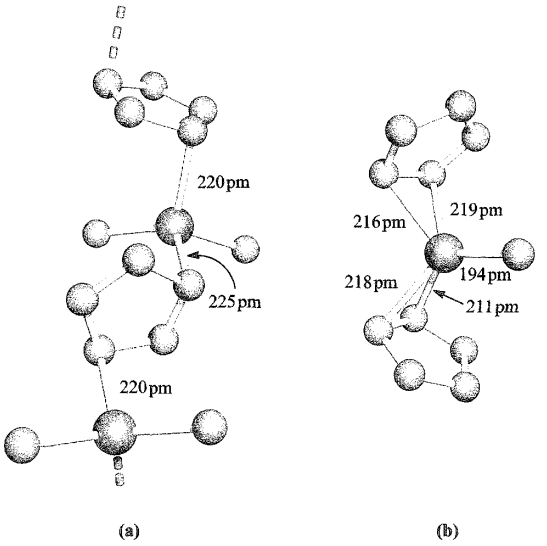


Fig. 18.9 Estructura en estado sólido (difracción de rayos X) de (a) $CpAlMe_2$ polimérico [B. Tecle *et al.* (1982) *Inorg. Chem.*, vol. 21, p. 458] y (b) $(\eta^2\text{-Cp})_2AlMe$ [J. D. Fisher *et al.* (1994) *Organometallics*, vol. 13, p. 3324]. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad; código de colores: Al, azul; C, gris.

las moléculas interaccionan para formar cadenas poliméricas (Figura 18.9a). El compuesto relacionado Cp_2AlMe es monomérico con un modo η^2 en estado sólido (Figura 18.9b). En disolución, Cp_2AlMe y $CpAlMe_2$ son muy fluxionales. Se observa también una diferencia de energía baja entre los diferentes modos de enlace del ligando ciclopentadienilo en los compuestos $(C_5H_5)_3Al$ (es decir, Cp_3Al), $(1,2,4\text{-}Me_3C_5H_2)_3Al$ y $(Me_4C_5H)_3Al$. En disolución, incluso a temperatura baja, estos compuestos son estereoquímicamente no rígidos, con una diferencia de energía insignificante entre modos de enlace η^1, η^2, η^3 y η^5. En estado sólido, los parámetros estructurales concuerdan con las descripciones:

- $(\eta^2\text{-}C_5H_5)(\eta^{1.5}\text{-}C_5H_5)_2Al$ y $(\eta^2\text{-}C_5H_5)(\eta^{1.5}\text{-}C_5H_5)(\eta^1\text{-}C_5H_5)Al$ para las dos moléculas independientes presentes en la red cristalina;
- $(\eta^5\text{-}1,2,4\text{-}Me_3C_5H_2)(\eta^1\text{-}1,2,4\text{-}Me_3C_5H_2)_2Al$;
- $(\eta^1\text{-}Me_4C_5H)_3Al$.

Estos ejemplos sirven para indicar la naturaleza no predecible de estos sistemas y que interviene un equilibrio sutil entre efectos estéricos y electrónicos.

Galio, indio y talio

Desde 1980 el interés por los compuestos organometálicos de Ga, In y Tl ha aumentado, principalmente por su uso potencial como precursores de materiales semiconductores como GaAs e InP. Se buscan compuestos volátiles que puedan utilizarse en la formación de películas delgadas mediante técnicas MOCVD (*deposición química en fase vapor de organometálicos*) o MOVPE (*epitaxia en fase vapor de organometálicos*) (*véase*). Los precursores incluyen aductos adecuados de bases de Lewis con metales alcalinos, por ejemplo, $Me_3Ga \cdot NMe_3$ y $Me_3In \cdot PEt_3$. La Reacción 18.30 es un ejemplo de la descomposición térmica de precursores gaseosos para formar un semiconductor que puede ser depositado en películas delgadas (*véase*).

$$Me_3Ga(g) + AsH(g) \xrightarrow{1000-1150\ K} GaAs(s) + 3CH_4(g) \qquad (18.30)$$

Los trialquilos de galio, indio y talio, R_3M, pueden prepararse utilizando reactivos de Grignard (Reacción 18.31), RLi (Ecuación 18.32) o R_2Hg (Ecuación 18.33), aunque normalmente se necesita un cambio de estrategia para preparar derivados triorganotalio (por ejemplo, Reacción 18.34) ya que R_2TlX está favorecido en las Reacciones 18.31 o 18.32. La vía Grignard es valiosa para la síntesis de derivados triarilo. La desventaja de la vía Grignard es que el producto aislado puede ser $R_3M \cdot OEt_2$.

$$MBr_3 + 3RMgBr \xrightarrow{Et_2O} R_3M + 3MgBr_2 \qquad (18.31)$$

APLICACIONES

Cuadro 18.4 Semiconductores III-V

El nombre de los denominados semiconductores III-V proviene de los antiguos números para los grupos 13 y 15 e incluyen AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs e InSb. Entre ellos, el de mayor interés comercial es GaAs. Aunque el Si es probablemente el semiconductor comercial más importante, una ventaja fundamental del GaAs sobre el Si es que la movilidad del portador de carga es mucho mayor. Esto hace que el GaAs sea adecuado para dispositivos electrónicos de alta velocidad. Otra diferencia importante es que GaAs exhibe una transición electrónica totalmente permitida entre las bandas de valencia y de conducción (es decir, es un semiconductor con un *band gap directo*) mientras que el Si es un semiconductor con un *band gap indirecto*. La consecuencia de esta diferencia es que GaAs (y, del mismo modo, los otros semiconductores III-V) es más conveniente que el Si para su uso en dispositivos optoelectrónicos, ya que la luz se emite de manera más eficaz. Los III-V tienen aplicaciones importantes en diodos de emisión de luz (LED). Se tratan con más detalle los semiconductores III-V en la **Sección 27.6**.

Información relacionada

Cuadro 13.3 – Energía solar: térmica y eléctrica.

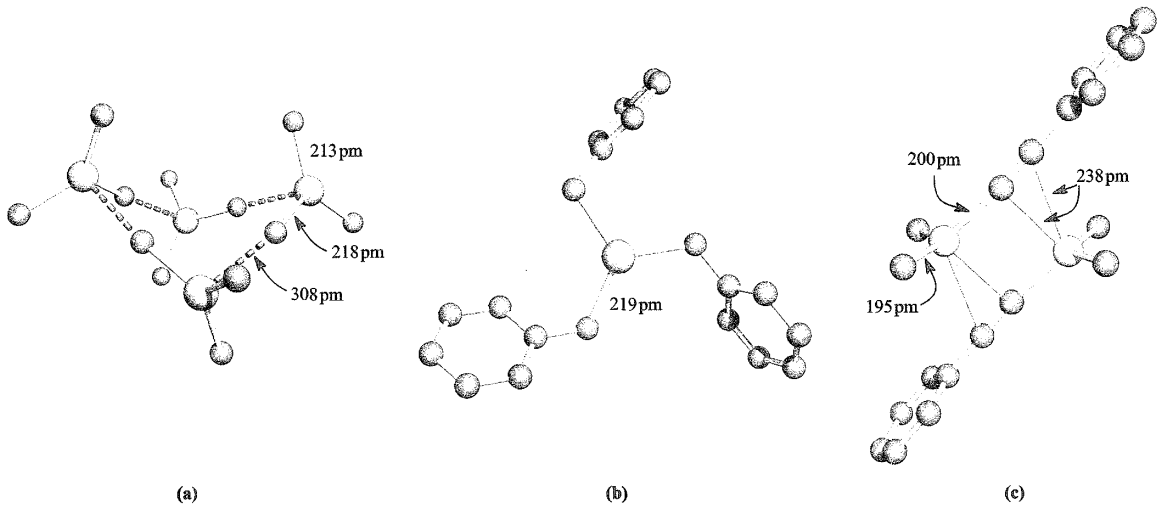


Fig. 18.10 Estructura en estado sólido (difracción de rayos X) de (a) Me_3In para el cual se muestra una de las unidades tetraméricas (*véase* texto) [A. J. Blake *et al.* (1990) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 2393], (b) $(PhCH_2)_3In$ [B. Neumuller (1991) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 592, p. 42] y (c) $Me_2Ga(\mu\text{-}C{\equiv}CPh)_2GaMe_2$ [B. Tecle *et al.* (1981) *Inorg. Chem.*, vol. 20, p. 2335]. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad; código de colores: In, verde; Ga, amarillo; C, gris.

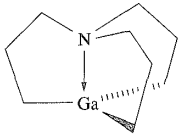
$$MCl_3 + 3RLi \xrightarrow{\text{disolvente hidrocarburo}} R_3M + 3LiCl \quad (18.32)$$

$$2M + 3R_2Hg \rightarrow 2R_3M + 3Hg \quad (\textit{no para } M = Tl) \quad (18.33)$$

$$2MeLi + MeI + TlI \rightarrow Me_3Tl + 2LiI \quad (18.34)$$

Los trialquilos y triarilos de Ga, In y Tl son monoméricos (centros metálicos trigonales planos) en disolución y en fase gas. En estado sólido, esencialmente están presentes los monómeros pero los contactos intermoleculares estrechos son importantes en la mayor parte de las estructuras. En el trimetilindio, la formación de interacciones In···C largas (Figura 18.10a) significa que la estructura puede describirse como tetrámeros cíclicos; además, cada centro de In forma una interacción In···C débil adicional (356 pm) con el átomo de C de un tetrámero adyacente para dar una red infinita. La estructura en estado sólido de Me_3Ga y Me_3Tl se parece a la de Me_3In. En las moléculas planas Me_3Ga y Me_3Tl, las distancias de enlace Ga–C y Tl–C promedio son 196 y 230 pm, respectivamente. En las unidades tetraméricas, las separaciones Ga---C y Tl---C son 315 y 316 pm, respectivamente. También se observan interacciones intermoleculares, por ejemplo, en Ph_3Ga, Ph_3In y $(PhCH_2)_3In$ cristalinas. La Figura 18.10b muestra una molécula de $(PhCH_2)_3In$, pero cada átomo de In interacciona débilmente con átomos de carbono de los anillos fenilo de moléculas adyacentes. La formación de dímeros se observa en $Me_2Ga(\mu\text{-}C{\equiv}CPh)_2GaMe_2$ (Figura 18.10c) y resulta apropiada la misma descripción de enlace que esbozamos para $R_2Al(PhC{\equiv}C)_2AlR_2$ (**18.9** y **18.10**).

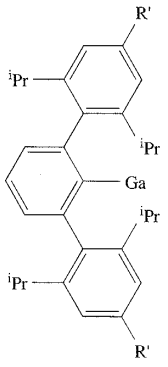
Los compuestos de triorganogalio, indio y talio son sensibles al aire y a la humedad. La hidrólisis da inicialmente el ion lineal $[R_2M]^+$ (que puede también hidrolizarse), a diferencia de la falta de reactividad de R_3B frente al agua y la formación de $Al(OH)_3$ a partir de R_3Al. El catión $[R_2Tl]^+$ también está presente en R_2TlX (X = haluro) y la naturaleza iónica de este compuesto difiere del carácter covalente de R_2MX para los primeros elementos del grupo 13. Se conocen numerosos aductos $R_3M \cdot L$ (L = base de Lewis) en los cuales el centro metálico está en posición tetraédrica, por ejemplo $Me_3Ga \cdot NMe_3$, $Me_3Ga \cdot NCPh$, $Me_3In \cdot OEt_2$, $Me_3In \cdot SMe_2$, $Me_3Tl \cdot PMe_3$, $[Me_4Tl]^-$. En el compuesto **18.14**, la cesión del par solitario viene de la parte orgánica; la unidad GaC_3 es plana ya que el ligando no es lo suficientemente flexible para adoptar la geometría tetraédrica normal.



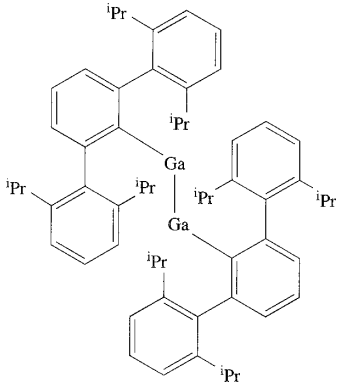
(18.14)

Las especies del tipo $[E_2R_4]$ (enlace E–E sencillo) y $[E_2R_4]^-$ (orden de enlace E–E 1.5) pueden prepararse para Ga e In siempre que R sea especialmente voluminoso (por ejemplo, R = $(Me_3Si)_2CH$; 2,4,6-$^iPr_3C_6H_2$) y la reducción de $[(2,4,6\text{-}^iPr_3C_6H_2)_4Ga_2]$ a $[(2,4,6\text{-}^iPr_3C_6H_2)_4Ga_2]^-$ está acompañada por un acortamiento del enlace Ga–Ga de 252 a 234 pm, de acuerdo con un aumento del orden de enlace (1 a 1.5). Utilizando sustituyentes todavía más voluminosos, es posible preparar compuestos de galio(I), RGa (**18.15**) partiendo de yoduro de galio(I). No se dispone todavía de datos estructurales para estos monómeros. Sin embargo, **18.15** con R′ = H cristaliza en forma del dímero débilmente unido **18.16**, que revierte al monómero cuando se disuelve en ciclohexano. Se considera que el enlace Ga–Ga en **18.16** posee un orden de enlace menor de 1. La reducción de

18.16 con Na conduce a $Na_2[RGaGaR]$, en el cual el dianión retiene la geometría angular *trans* de **18.15** y la longitud de enlace Ga–Ga es 235 pm. La sal $Na_2[RGaGaR]$ puede prepararse también por reacción de $RGaCl_2$ con Na en Et_2O y se ha asegurado que $[RGaGaR]^{2-}$ contiene un triple enlace galio-galio. Sin embargo, resultados† recientes sugieren que la interacción Ga–Ga en $Na_2[RGaGaR]$ se describe mejor como un enlace sencillo incrementado por la interacción débil presente en el precursor **18.15**. Además, en estado sólido, hay interacciones estabilizantes entre los dos iones Na^+ y el enlace Ga–Ga.



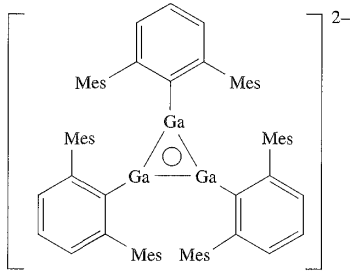
(18.15)



Ga–Ga = 263 pm

(18.16)

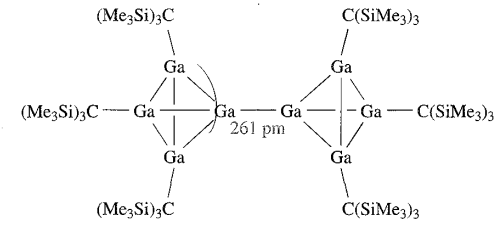
El sustituyente 2,6-dimesitilfenilo presenta también un extraordinario impedimento estérico y la reducción de $(2,6\text{-}Mes_2C_6H_3)GaCl_2$ con Na da $Na_2[2,6\text{-}Mes_2C_6H_3)_3Ga_3]$; el anión $[(2,6\text{-}Mes_2C_6H_3)_3Ga_3]^{2-}$ posee la estructura cíclica (**18.17**) y es un sistema aromático de 2 electrones π.



(18.17)

En la Ecuación 12.47 se puso como ejemplo el uso de GaBr metaestable como precursor de especies multinucleares de Ga. El bromuro de galio(I) se ha utilizado también como precursor de varios clústers de organogalio. Por ejemplo, uno de los productos de la reacción de GaBr con $(Me_3Si)_3CLi$ en tolueno a 195 K es **18.18**.

† Para más detalles, *véase*: N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips and P. P. Power (2003) *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, p. 2667.

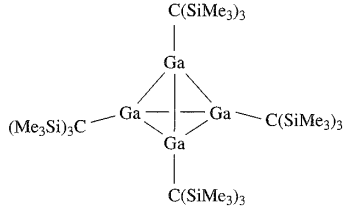


(18.18)

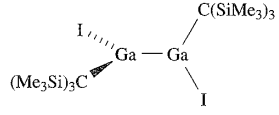
Ejemplo resuelto 18.3 Reacciones de $\{(Me_3Si)_3C\}_4E_4$ (E = Ga o In)

La reacción del clúster tetraédrico $\{(Me_3Si)_3C\}_4Ga_4$ con I_2 en hexano a ebullición da como resultado la formación de $\{(Me_3Si)_3CGaI\}_2$ y $\{(Me_3Si)_3CGaI_2\}_2$. En cada compuesto hay un solo entorno de Ga. Sugerir la estructura de estos compuestos y dar el estado de oxidación del Ga en el producto de partida y en los productos finales.

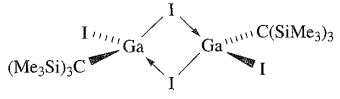
El clúster de partida es un compuesto de galio(I):



El I_2 oxida este compuesto y los posibles estados de oxidación son Ga(II) (por ejemplo, en un compuesto del tipo $R_2Ga\text{–}GaR_2$) y Ga(III). $\{(Me_3Si)_3CGaI\}_2$ está relacionado con compuestos del tipo $R_2Ga\text{–}GaR_2$; los factores estéricos pueden contribuir a una conformación no plana:



La oxidación adicional con I_2 tiene como resultado la formación del compuesto de Ga(III) $\{(Me_3Si)_3CGaI_2\}_2$ y una estructura consistente con centros de Ga equivalente es:



Ejercicios de autoevaluación

1. La oxidación con Br_2 de $\{(Me_3Si)_3C\}_4In_4$ conduce a la formación del compuesto de In(II) $\{(Me_3Si)_3C\}_4In_4Br_4$ en el cual cada átomo de In retiene un entorno tetraédrico. Sugerir una estructura para el producto.

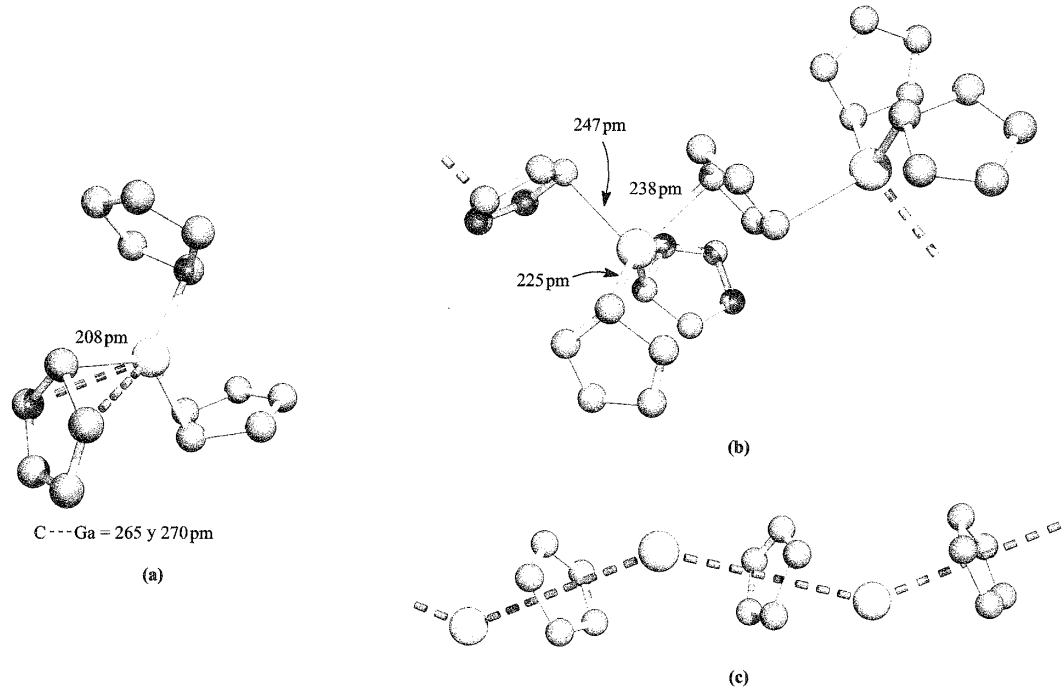


Fig. 18.11 Estructura en estado sólido (difracción de rayos X) de (a) $(\eta^1\text{-Cp})_3\text{Ga}$ monomérico [O. T. Beachley *et al.* (1985) *Organometallics*, vol. 4, p. 751], (b) Cp_3In polimérico [F. W. B. Einstein *et al.* (1972) *Inorg. Chem.*, vol. 11, p. 2832] y (c) CpIn polimérico [O. T. Beachley *et al.* (1988) *Organometallics*, vol. 7, p. 1051]. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad; código de colores: Ga, amarillo; In, verde; C, gris.

2. $\{(Me_3Si)_3CGaI\}_2$ representa un compuesto de Ga(II) del tipo $R_2Ga_2I_2$. Sin embargo, «Ga_2I_4», que puede parecer un compuesto relacionado, es iónico. Comentar esta diferencia.

3. Se observa una conformación alternada en estado sólido para $\{(Me_3Si)_3CGaI\}_2$. Se ha sugerido que un factor contribuyente puede ser una hiperconjugación en la que intervienen electrones enlazantes Ga–I. ¿Qué orbitales aceptores están disponibles para la hiperconjugación y cómo funciona esta interacción?

[Para información adicional, *véase*: W. Uhl *et al.* (2003) *Dalton Trans.*, p. 1360.]

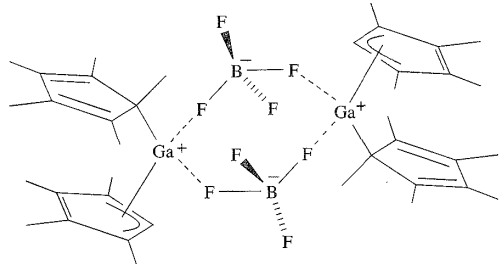
Los complejos basados en ciclopentadienilo ilustran el aumento de estabilidad del estado de oxidación M(I) al bajar en el grupo 13, consecuencia del efecto termodinámico del par inerte 6*s* (*véase*). Los derivados ciclopentadienilo de Ga(III) que han sido preparados (Ecuaciones 18.35 y 18.36) y caracterizados estructuralmente incluyen Cp_3Ga y $CpGaMe_2$.

$$GaCl_3 + 3Li[Cp] \rightarrow Cp_3Ga + 3LiCl \qquad (18.35)$$

$$Me_2GaCl + Na[Cp] \rightarrow CpGaMe_2 + NaCl \qquad (18.36)$$

La estructura de $CpGaMe_2$ se parece a la de $CpAlMe_2$ (Figura 18.9a) y Cp_3Ga es monomérico con tres grupos η^1-Cp unidos a Ga trigonal plano (Figura 18.11a). El compuesto de In(III) Cp_3In se prepara a partir de NaCp e $InCl_3$, pero tiene una estructura diferente al Cp_3Ga; el sólido contiene cadenas poliméricas en las que cada átomo de In es tetraédrico distorsionado (Figura 18.11b).

La reacción de $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_3Ga$ con HBF_4 da como resultado la formación de $[(C_5Me_5)_2Ga]^+[BF_4]^-$. En disolución, los grupos C_5Me_5 son fluxionales hasta 203 K, pero en estado sólido el complejo es un dímero (**18.19**) que contiene iones $[(\eta^1\text{-}C_5Me_5)(\eta^3\text{-}C_5Me_5)Ga]^+$. La estructura de $[(C_5Me_5)_2Ga]^+$ contrasta con la de $[(C_5Me_5)_2Al]^+$, en la que los anillos de 5 miembros son paralelos.



(18.19)

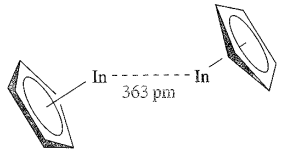
Vimos anteriormente que los haluros de galio(I) pueden utilizarse para sintetizar compuestos ArGa. De manera análoga, se han utilizado disoluciones metaestables de GaCl para preparar

$(C_5Me_5)Ga$ por reacción con $(C_5Me_5)Li$ o $(C_5Me_5)_2Mg$. Una ruta alternativa es la deshalogenación reductiva de $(C_5Me_5)GaI_2$ utilizando potasio con activación ultrasónica. En fase gas y en disolución $(C_5Me_5)Ga$ es monomérico pero, en estado sólido, hay hexámeros presentes.

Al bajar en el grupo 13, el número de derivados ciclopentadienilo de M(I) aumenta, conociéndose una amplia variedad para Tl(I). La condensación de vapor de In (a 77 K) sobre C_5H_6 da CpIn y CpTl se prepara fácilmente por la Reacción 18.37.

$$C_5H_6 + TlX \xrightarrow{KOH/H_2O} CpTl + KX \quad \text{por ejemplo, X = haluro} \tag{18.37}$$

Tanto CpIn como CpTl son monoméricos en fase gas, pero en el sólido poseen la estructura en cadena polimérica mostrada en la Figura 18.11c. Los derivados ciclopentadienilo $(C_5R_5)M$ (M = In, Tl) son diferentes estructuralmente en estado sólido, por ejemplo para R = $PhCH_2$ y M = In o Tl, están presentes los «cuasidímeros» **18.20** (puede o no haber una interacción metal-metal significativa); $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)In$ forma clústers hexaméricos.



(18.20)

El CpTl se utiliza como agente de transferencia de ciclopentadienilos a iones metálicos del bloque *d*, pero también puede actuar como aceptor de Cp^-, reaccionando con Cp_2Mg para dar $[Cp_2Tl]^-$. Éste puede aislarse como la sal $[CpMgL][Cp_2Tl]$ adicionando el ligando quelante L = $Me_2NCH_2CH_2NMeCH_2CH_2NMe_2$. El anión $[Cp_2Tl]^-$ es isoelectrónico de Cp_2Sn y posee una estructura en la cual los anillos η^5-Cp están inclinados uno sobre otro. La estructura es la mostrada en la Figura 18.12c para Cp_2Si pero con un ángulo $\alpha = 157°$. Aunque esta orientación de los anillos implica la presencia de un par solitario estereoquímicamente activo, se ha demostrado teóricamente que solo hay una pequeña diferencia de energía (3.5 kJ mol^{-1}) entre esta estructura y otra en la que los anillos η^5-Cp sean paralelos (es decir, como en la Figura 18.12a). Volveremos a este escenario al final de la próxima sección.

18.5 Grupo 14

Los compuestos organometálicos de los elementos del grupo 14 incluyen algunos productos comerciales importantes y ya hemos visto las *siliconas* en la Sección 13.10 y el Cuadro 13.12. Los organometálicos de estaño se emplean como estabilizadores de policloruro de vinilo (PVC) (frente a la degradación por luz y calor), pinturas antiincrustantes en barcos, conservantes de madera y pesticidas en agricultura (*véase* [illegible]). Los combustibles con plomo para automóviles contienen el agente antidetonante Et_4Pb, aunque este uso ha decaído por razones medioambientales (*véase* [illegible]). Varias propiedades generales de los organoderivados de los elementos del grupo 14, E, son las siguientes:

- en la mayoría de los compuestos, el elemento del grupo 14 es tetravalente;
- los enlaces E–C tienen en general baja polaridad;
- su estabilidad frente a todos los reactivos disminuye del Si al Pb;
- a diferencia de los compuestos organometálicos del grupo 13, los derivados de los elementos del grupo 14 son menos susceptibles al ataque nucleofílico.

Silicio

Los tetraalquil- y tetraaril derivados de silicio (R_4Si), así como los haluros de alquil o aril-silicio (R_nSiCl_{4-n}, $n = 1 - 3$) pueden prepararse por reacciones del tipo 18.38-18.42. Hay que señalar que la variación en la estequiometría proporciona flexibilidad en la síntesis, aunque la especificidad del producto puede estar influenciada por los requisitos estéricos de los sustituyentes orgánicos. La Reacción 18.38 se utiliza industrialmente (*proceso Rochow*).

$$n\text{MeCl} + \text{Si/Cu} \xrightarrow{573\ \text{K}} \text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n} \tag{18.38}$$

$$SiCl_4 + 4RLi \rightarrow R_4Si + 4LiCl \tag{18.39}$$

$$SiCl_4 + RLi \rightarrow RSiCl_3 + LiCl \tag{18.40}$$

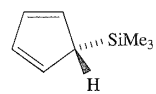
$$SiCl_4 + 2RMgCl \xrightarrow{Et_2O} R_2SiCl_2 + 2MgCl_2 \tag{18.41}$$

$$Me_2SiCl_2 + {}^t\text{BuLi} \rightarrow {}^t\text{BuMe}_2\text{SiCl} + \text{LiCl} \tag{18.42}$$

La estructura de todos estos compuestos es similar: monomérica, con Si en posición tetraédrica y semejante a sus análogos de C.

Los enlaces silicio-carbono son relativamente fuertes (la entalpía de enlace es de 318 kJ mol^{-1}) y los derivados R_4Si poseen una elevada estabilidad térmica. La estabilidad del enlace Si–C está ilustrada adicionalmente por el hecho de que la cloración de Et_4Si da $(ClCH_2CH_2)_4Si$, a diferencia de la cloración de R_4Ge o R_4Sn que da R_nGeCl_{4-n} o R_nSnCl_{4-n} (*véase* Ecuación 18.49). Una reacción importante de Me_nSiCl_{4-n} ($n = 1 - 3$) es la hidrólisis para producir *siliconas* (por ejemplo, Ecuación 18.43 y *véanse* [illegible] y [illegible]).

$$\left.\begin{aligned} Me_3SiCl + H_2O &\rightarrow Me_3SiOH + HCl \\ 2Me_3SiOH &\rightarrow Me_3SiOSiMe_3 + H_2O \end{aligned}\right\} \tag{18.43}$$



(18.21)

La reacción de Me_3SiCl con NaCp conduce a **18.21** en el cual el grupo ciclopentadienilo es η^1. Entre los complejos η^1 relacionados está $(\eta^1\text{-}C_5Me_5)_2SiBr_2$ que reacciona con antraceno/potasio para dar el *silileno* diamagnético $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Si$. En estado sólido, hay dos moléculas independientes (Figura 18.12a, b) que

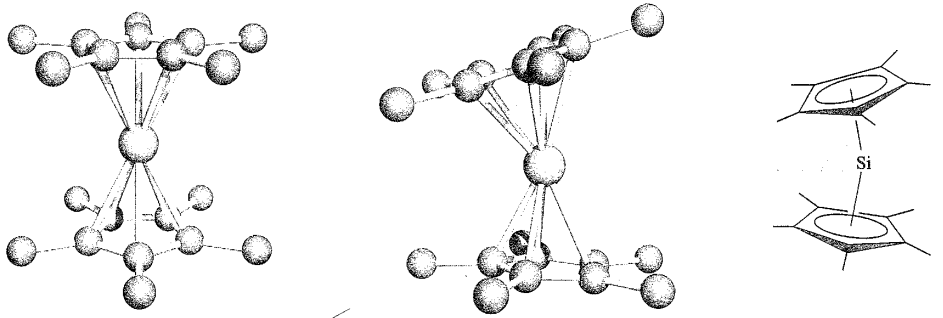


Fig. 18.12 La estructura en estado sólido de $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Si$ contiene dos moléculas independientes. (a) En la primera molécula, los anillos ciclopentadienilo son paralelos, mientras que (b) en la otra molécula están mutuamente inclinados; (c) el ángulo de inclinación se mide como ángulo α [P. Jutzi *et al.* (1986) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 25, p. 164]. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad; código de colores: Si, rosa; C, gris.

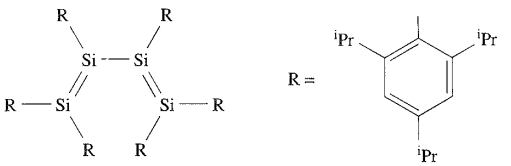
difieren en la orientación relativa de los anillos ciclopentadienilo. En una molécula, los dos anillos de 5 miembros son paralelos y alternados (comparar Cp_2Mg) mientras que en la otra, están inclinados (Figura 18.12c). Volveremos a esta observación al final de la Sección 18.5.

Las reacciones entre R_2SiCl_2 y metales alcalinos o naftaluros metálicos dan *ciclo*-$(R_2Si)_n$ por pérdida de Cl^- y formación de enlace Si–Si. Los grupos R voluminosos favorecen los ciclos pequeños (por ejemplo, $(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)_6Si_3$ y $^tBu_6Si_3$) mientras que los sustituyentes R más pequeños hacen que se formen ciclos grandes (por ejemplo, $Me_{12}Si_6$, $Me_{14}Si_7$ y $Me_{32}Si_{16}$). La Reacción 18.44 está diseñada para proporcionar una vía específica a un tamaño determinado de ciclo.

$$Ph_2SiCl_2 + Li(SiPh_2)_5Li \rightarrow \textit{ciclo}\text{-}Ph_{12}Si_6 + 2LiCl \qquad (18.44)$$

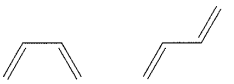
Los sililenos, R_2Si (análogos de los carbenos), pueden formarse por una variedad de métodos, por ejemplo, la fotólisis de organopolisilanos cíclicos o lineales. Como era de esperar, las especies R_2Si son muy reactivas, experimentando muchas reacciones análogas a las típicas de carbenos. La estabilización de R_2Si puede lograrse utilizando sustituyentes suficientemente voluminosos; los datos de difracción de electrones confirman la estructura angular de $\{(Me_3Si)_2HC\}_2Si(\angle C\text{–}Si\text{–}C = 97°)$.

En la Sección 13.3, se vio el uso de sustituyentes voluminosos para estabilizar compuestos $R_2Si = SiR_2$. El grupo 2,4,6-$^iPr_3C_6H_2$, estéricamente impedido, se ha utilizado para estabilizar **18.22**, primer ejemplo de un compuesto que contiene enlaces Si=Si conjugados. Un rasgo poco frecuente de **18.22** es la preferencia por la conformación s-*cis* tanto en disolución como en estado sólido.



(18.22)

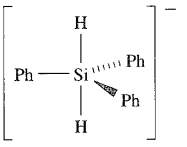
La disposición espacial de dos dobles enlaces conjugados respecto al enlace sencillo central se describe como s-*cis* y s-*trans*, definidos de la manera siguiente:



Ejemplo resuelto 18.4 Hidruros de organosilicio

La reacción de Ph_2SiH_2 con potasio metálico en 1,2-dimetoxietano (DME) en presencia de 18-corona-6 da una sal de $[Ph_3SiH_2]^-$ en la que los ligandos hidruro están en *trans* uno respecto al otro. La sal tiene la fórmula $[X][Ph_3SiH_2]$. El espectro ^{29}Si-RMN en disolución muestra un triplete (J = 130 Hz) a δ − 74. Explicar el origen de este triplete. ¿Qué señales del anión sería de esperar que se observaran en el espectro ^{1}H-RMN en disolución de $[X][Ph_3SiH_2]$?

En primer lugar, dibujar la estructura esperada de $[Ph_3SiH_2]^-$. La pregunta dice que los ligandos hidruro están en *trans* y, de acuerdo con la teoría RPECV, la estructura es una bipirámide trigonal:



En el espectro ^{29}Si-RMN, el triplete surge del acoplamiento del núcleo ^{29}Si con los dos núcleos equivalentes ^{1}H ($I = \frac{1}{2}$).

Las señales del espectro ^{1}H-RMN se originan por los grupos fenilo e hidruro. Los tres grupos Ph son equivalentes (todos ecuatoriales) y, en teoría, dan lugar a tres multipletes (δ 7-8)

para los átomos de H *orto*, *meta* y *para*. En la práctica, estas señales pueden solaparse. Los ligandos hidruro equivalentes dan lugar a una señal. El silicio tiene un isótopo activo en RMN: ^{29}Si, 4.7%, $I = \frac{1}{2}$ (*véase*). Sabemos por el espectro ^{29}Si-RMN que hay acoplamiento espín-espín entre los núcleos ^{29}Si y ^{1}H directamente unidos. Considerando estos protones en el espectro ^{1}H-RMN, el 95.3% de los protones están unidos a Si con espín no activo y originan un singlete; el 4.7% están unidos a ^{29}Si y originan un doblete (J = 130 Hz). La señal va a aparecer como un pequeño doblete superpuesto a un singlete (*véase*).

Ejercicios de autoevaluación

Estas cuestiones se refieren al experimento descrito en el ejemplo resuelto.

1. Sugerir cómo podría prepararse Ph_2SiH_2 partiendo del haluro de organosilicio adecuado.
   [*Respuesta* Partir de Ph_2SiCl_2; usar el método de la Ecuación 9.34]

2. Dibujar la estructura del 18-corona-6. ¿Qué papel desempeña en la reacción? Sugerir la identidad del catión $[X]^+$.
   [*Respuesta véase* Figura 10.8 y la discusión]

[Para la bibliografía original, *véase*: M. J. Bearpark *et al.* (2001) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, p. 7736.]

Germanio

Hay similitudes entre los métodos de preparación de compuestos con enlaces Ge–C y Si–C, compárese la Reacción 18.45 con 18.38, 18.46 con 18.40, 18.47 con 18.41 y 18.48 con la síntesis de $Me_3Si(\eta^1\text{-Cp})$.

$$n\text{RCl} + \text{Ge/Cu} \xrightarrow{\Delta} \text{R}_n\text{GeCl}_{4-n} \quad \text{R = alquil o aril} \qquad (18.45)$$

$$\text{GeCl}_4 + \text{RLi} \rightarrow \text{RGeCl}_3 + \text{LiCl} \qquad (18.46)$$

$$\text{GeCl}_4 + 4\text{RMgCl} \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} \text{R}_4\text{Ge} + 4\text{MgCl}_2 \qquad (18.47)$$

$$\text{R}_3\text{GeCl} + \text{Li[Cp]} \rightarrow \text{R}_3\text{Ge}(\eta^1\text{-Cp}) + \text{LiCl} \qquad (18.48)$$

Los tetraalquilos y tetraarilos de germanio poseen estructuras monoméricas con el germanio en posición tetraédrica. Son estables térmicamente y suelen ser químicamente inertes; la halogenación requiere un catalizador (Ecuaciones 18.49 y 18.50). Los cloruros pueden obtenerse a partir de los correspondientes bromuros o yoduros por intercambio de halógeno (Ecuación 18.51). La presencia de halosustituyentes aumenta la reactividad (por ejemplo, Ecuación 18.52) y hace que los derivados halogenados sean más útiles sintéticamente que los compuestos R_4Ge.

$$2\text{Me}_4\text{Ge} + \text{SnCl}_4 \xrightarrow{\text{AlCl}_3} 2\text{Me}_3\text{GeCl} + \text{Me}_2\text{SnCl}_2 \qquad (18.49)$$

$$\text{R}_4\text{Ge} + \text{X}_2 \xrightarrow{\text{AlX}_3} \text{R}_3\text{GeX} + \text{RX} \quad (\text{X = Br, I}) \qquad (18.50)$$

$$\text{R}_3\text{GeBr} + \text{AgCl} \rightarrow \text{R}_3\text{GeCl} + \text{AgBr} \qquad (18.51)$$

$$\text{R}_3\text{GeX} \xrightarrow{\text{KOH/EtOH, H}_2\text{O}} \text{R}_3\text{GeOH} \qquad (18.52)$$

La disponibilidad de los haluros de Ge(II) (*véase*) significa que la síntesis de derivados $(\eta^5\text{-}C_5R_5)_2Ge$ no requiere una etapa de reducción como ocurre en el caso de los análogos de silicio descritos anteriormente. La Reacción 18.53 es una ruta general a $(\eta^5\text{-}C_5R_5)_2Ge$, que existen como monómeros en estado sólido, vapor y en disolución.

$$\text{GeX}_2 + 2\text{Na[C}_5\text{R}_5\text{]} \rightarrow (\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{Ge} + 2\text{NaX} \quad (\text{X = Cl, Br}) \qquad (18.53)$$

Los estudios de difracción de rayos X para Cp_2Ge y $\{\eta^5\text{-}C_5(CH_2Ph)_5\}_2Ge$ confirman la estructura de tipo angular ilustrada en las Figuras 18.12b y c para $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Si$. Sin embargo, en $\{\eta^5\text{-}C_5Me_4(SiMe_2{}^tBu)\}_2Ge$, los dos anillos de 5 miembros son paralelos y están alternados entre sí. La preferencia de anillos inclinados versus paralelos se discute más al final de la Sección 18.5. La Reacción 18.54 genera $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Ge]^+$.

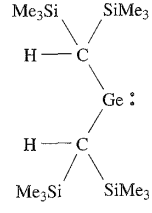
$$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ge} + \text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O} \rightarrow [(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ge}][\text{BF}_4] + \text{C}_5\text{Me}_5\text{H} + \text{Et}_2\text{O} \qquad (18.54)$$

Los organometálicos de germanio(II) son una familia en crecimiento. Los germilenos (R_2Ge) incluyen Me_2Ge, muy reactivo, que puede prepararse por la Reacción 18.55; la Reacción de fotolisis 18.56 muestra una estrategia general para formar R_2Ge.

$$\text{Me}_2\text{GeCl}_2 + 2\text{Li} \xrightarrow{\text{THF}} \text{Me}_2\text{Ge} + 2\text{LiCl} \qquad (18.55)$$

$$\text{Me(GeR}_2\text{)}_{n+1}\text{Me} \xrightarrow{h\nu} \text{R}_2\text{Ge} + \text{Me(GeR}_2\text{)}_n\text{Me} \qquad (18.56)$$

El uso de grupos R muy impedidos estéricamente puede estabilizar las especies R_2Ge; así, el compuesto **18.23** es estable a temperatura ambiente. La estructura angular de $\{(Me_3Si)_2HC\}_2Ge$ ha sido confirmada por difracción de electrones ($\angle$ C–Ge–C = 107°).



(18.23)

La formación de dobles enlaces entre C y Ge se mencionó en la Sección 13.3 y la formación de enlaces Ge=Ge para dar digermenos puede lograrse (Ecuaciones 18.57 y 18.58) si se utilizan sustituyentes especialmente voluminosos (por ejemplo, 2,4,6-$Me_3C_6H_2$, 2,6-$Et_2C_6H_3$, 2,6-$^iPr_2C_6H_3$) para estabilizar el sistema.

$$2\text{RR'GeCl}_2 \xrightarrow{\text{LiC}_{10}\text{H}_8,\ \text{DME}} \text{RR'Ge} = \text{GeRR'} + 4\text{LiCl} \qquad (18.57)$$

$$2\text{R}_2\text{Ge}\{\text{C(SiMe}_3\text{)}_3\}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\{\text{R}_2\text{Ge:}\} + (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CC(SiMe}_3\text{)}_3$$
$$\downarrow$$
$$\text{R}_2\text{Ge} = \text{GeR}_2 \qquad (18.58)$$

APLICACIONES

Cuadro 18.5 Usos comerciales y problemas medioambientales de los compuestos organometálicos de estaño

Los organometálicos de estaño(IV) tienen un amplio abanico de aplicaciones, siendo de la mayor importancia las propiedades catalíticas y biocidas. Los compuestos siguientes son ejemplos seleccionados:

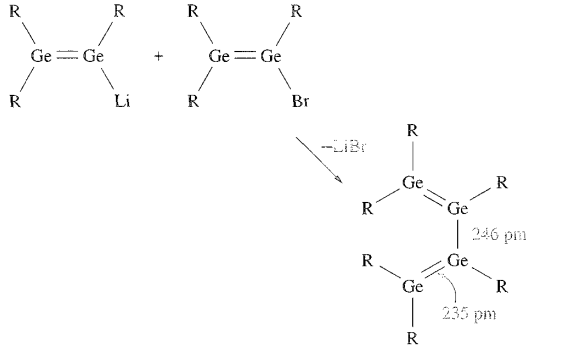
- $^nBu_3Sn(OAc)$ (producido por reacción de $^nBu_3SnCl$ y NaOAc) es un fungicida y bactericida efectivo; también tiene aplicaciones como catalizador de polimerización.
- $^nBu_2Sn(OAc)_2$ (a partir de $^nBu_2SnCl_2$ y NaOAc) se utiliza como catalizador de polimerización y estabilizador para PVC.
- $(ciclo\text{-}C_6H_{11})_3SnOH$ (formado por hidrólisis alcalina del correspondiente cloruro) y $(ciclo\text{-}C_6H_{11})_3Sn(OAc)$ (obtenido tratando $(ciclo\text{-}C_6H_{11})_3SnOH$ con AcOH) son ampliamente utilizados como insecticidas en frutales y viñedos.
- $^nBu_3SnOSn^nBu_3$ (formado por hidrólisis con NaOH acuoso de $^nBu_3SnCl$) tiene aplicación como algicida, fungicida y agente conservante de madera.
- $^nBu_3SnCl$ (un producto de la reacción de $^nBu_4Sn$ y $SnCl_4$) es bactericida y fungicida.
- Ph_3SnOH (formado por hidrólisis básica de Ph_3SnCl) se utiliza como fungicida en agricultura para cultivos como patata, remolacha y cacahuete.
- El compuesto cíclico $(^nBu_2SnS)_3$ (formado por reacción de $^nBu_2SnCl_2$ con Na_2S) se utiliza como estabilizador para PVC.

Los derivados de tributilestaño se han utilizado como agentes antiincrustantes, aplicados a la parte inferior de los cascos de los barcos para impedir la acumulación, por ejemplo, de percebes. En la actualidad, la legislación global prohíbe o restringe en gran medida el uso de agentes antiincrustantes de organoestaño por razones medioambientales. Los riesgos medioambientales asociados con el uso de compuestos de organoestaño como pesticidas, fungicidas y estabilizadores de PVC son también una causa de preocupación y son objeto de evaluaciones periódicas.

Bibliografía adicional

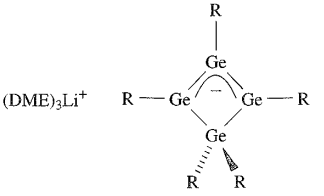
M. A. Champ (2003) *Marine Pollution Bulletin*, vol. 46, p. 925– «Impacto económico y medioambiental en puertos y embarcaderos por el acuerdo para prohibir sistemas antiincrustantes marinos dañinos».
http://www.tinstabilizers.org/pipefacts.htm

Los datos para varios digermenos caracterizados estructuralmente confirman un esqueleto Ge_2C_4 no plano análogo al observado para los diestannenos, estudiados en la sección siguiente (*véase*). Los digermenos son estables en estado sólido en ausencia de aire y humedad, pero en disolución muestran una tendencia a disociarse en R_2Ge dependiendo el grado de disociación de R. Con 2,4,6-$^iPr_3C_6H_2$ como sustituyente, $R_2Ge{=}GeR_2$ permanece como dímero en disolución y puede utilizarse para generar un tetragermabuta-1,3-dieno (Esquema 18.59). Los precursores se preparan *in situ* a partir de $R_2Ge{=}GeR_2$ por tratamiento con Li o con Li seguido de 2,4,6-$Me_3C_6H_2Br$.



(18.59)

Las condiciones en esta reacción son críticas ya que una reacción prolongada de $R_2Ge{=}GeR_2$ (R = 2,4,6-$^iPr_3C_6H_3$) con Li en 1,2-dimetoxietano (DME) tiene como resultado la formación de 18.24.



(18.24)

La formación de RGeGeR se ha logrado utilizando el sustituyente extraordinariamente voluminoso R = 2,6-(2,6-$^iPr_2C_6H_3)_2C_6H_3$ (*véase*). La estructura en estado sólido de RGeGeR muestra una conformación angular *trans* con un ángulo de enlace C–Ge–Ge de 129° y una longitud de enlace Ge–Ge de 228.5 pm. Los estudios teóricos sugieren un orden de enlace Ge–Ge de $\approx$2.5.

Estaño

Algunas características que diferencian la química de los organometálicos de estaño de los de silicio o germanio son:

- mayor accesibilidad del estado de oxidación +2;
- mayor rango de posibles números de coordinación;
- presencia de puentes haluro (*véase*).

Las Reacciones 18.60-18.62 ilustran los enfoques sintéticos a los compuestos R_4Sn; los haluros de organoestaño pueden prepararse a través de rutas equivalentes a las Reacciones 18.38 y 18.45, reacciones de redistribución a partir de $SnCl_4$ anhidro (Ecua-

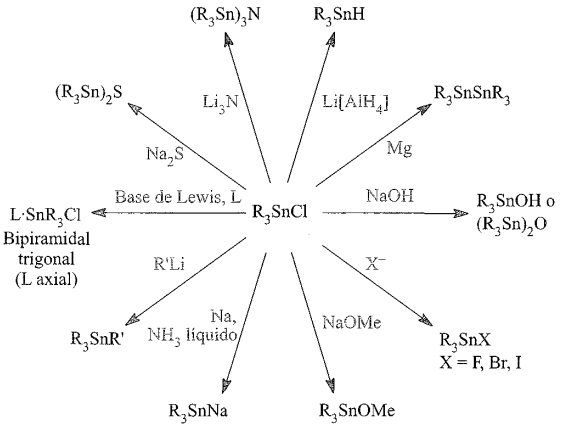


Fig. 18.13 Reacciones seleccionadas de R_3SnCl; compuestos como R_3SnH, R_3SnNa y R_3SnSnR_3 son productos de partida útiles en la química organometálica del estaño.

ción 18.63) o a partir de haluros de Sn(II) (Ecuación 18.64). Utilizando un exceso de R_4Sn en la Reacción 18.63 se tiene una ruta a R_3SnCl. La Reacción 18.61 se utiliza industrialmente para la preparación de tetrabutilestaño y tetraoctilestaño; las aplicaciones comerciales de los organometálicos de estaño se destacan en el Cuadro 18.5.

$$4RMgBr + SnCl_4 \rightarrow R_4Sn + 4MgBrCl \qquad (18.60)$$

$$3SnCl_4 + 4R_3Al \xrightarrow{R'_2O} 3R_4Sn + 4AlCl_3 \qquad (18.61)$$

$$^nBu_2SnCl_2 + 2^nBuCl + 4Na \rightarrow {}^nBu_4Sn + 4NaCl \qquad (18.62)$$

$$R_4Sn + SnCl_4 \xrightarrow{298\ K} R_3SnCl + RSnCl_3 \xrightarrow{500\ K} 2R_2SnCl_2 \qquad (18.63)$$

$$SnCl_2 + Ph_2Hg \rightarrow Ph_2SnCl_2 + Hg \qquad (18.64)$$

Los compuestos tetraorganoestaño suelen ser líquidos o sólidos incoloros bastante estables frente al ataque de agua y aire. La facilidad de ruptura de los enlaces Sn–C depende del grupo R, siendo Bu_4Sn relativamente estable. Al pasar a los haluros de organoestaño, la reactividad aumenta y los cloruros son útiles como precursores para una variedad de derivados de organoestaño; la Figura 18.13 da reacciones seleccionadas de R_3SnCl. La estructura de los compuestos R_4Sn es similar siendo el centro de Sn tetraédrico. Sin embargo, la presencia de grupos haluro conduce a una variación significativa de la estructura en estado sólido debido a la posibilidad de formación de puentes Sn–X–Sn. En estado sólido, las moléculas de Me_3SnF están conectadas en cadenas en zigzag por puentes angulares asimétricos Sn–F–Sn (**18.25**) y cada Sn está en una disposición bipiramidal trigonal. La presencia de sustituyentes voluminosos puede dar como resultado o bien un estiramiento del esqueleto ···Sn–F–Sn–F··· (por ejemplo, en Ph_3SnF) o bien una estructura monomérica (por ejemplo, en $\{(Me_3Si)_3C\}Ph_2SnF$). En $(Me_3SiCH_2)_3SnF$ (Figura 18.14a), los sustituyentes Me_3SiCH_2 son muy voluminosos y las distancias Sn–F son mucho más largas que la suma de los radios covalentes. La espectroscopía ^{119}Sn-RMN y las medidas de

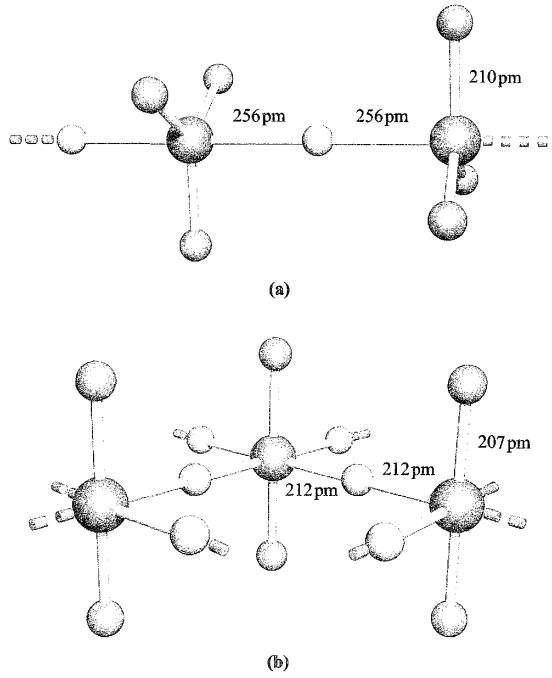
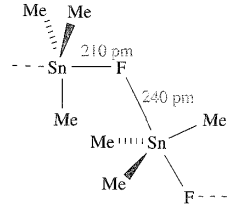
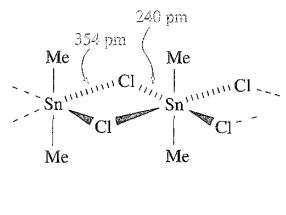


Fig. 18.14 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $(Me_3SiCH_2)_3SnF$ (solo se muestra el átomo de C del metileno de cada grupo Me_3SiCH_2) en el cual las distancias Sn–F son largas e indican la presencia de cationes $[(Me_3SiCH_2)_3SnF]^+$ que interaccionan con aniones F^- para dar cadenas [L. N. Zakharov *et al.* (1983) *Kristallografiya*, vol. 28, p. 271] y (b) Me_2SnF_2 en la cual la formación de puentes Sn–F–Sn conduce a la generación de láminas [E. O. Schlemper *et al.* (1966) *Inorg. Chem.*, vol. 5, p. 995]. Se omiten los átomos de hidrógeno por claridad; código de colores: Sn, marrón; C, gris; F, verde.

constantes de acoplamiento espín-espín ^{119}Sn-^{19}F proporcionan un modo útil para deducir el grado de asociación molecular en ausencia de datos cristalográficos. Los difluoro derivados R_2SnF_2 suelen contener Sn octaédrico en estado sólido; en Me_2SnF_2 hay láminas de moléculas interconectadas (Figura 18.14b). La tendencia a la asociación es menor para los últimos halógenos (F > Cl > Br > I); así, $MeSnBr_3$ y $MeSnI_3$ son monoméricos y, a diferencia de Me_2SnF_2, Me_2SnCl_2 forma cadenas del tipo mostrado en **18.26**. La Figura 18.13 ilustra la capacidad de R_3SnCl para actuar como ácido de Lewis; de manera análoga se pueden preparar sales de, por ejemplo, $[Me_2SnF_4]^{2-}$ que contienen aniones octaédricos discretos.



(18.25)



(18.26)

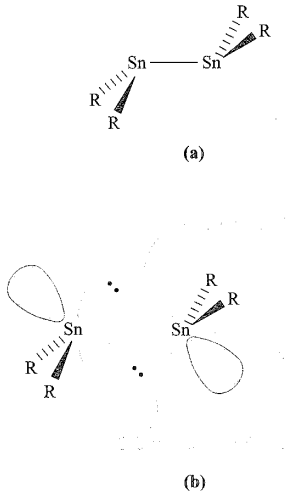
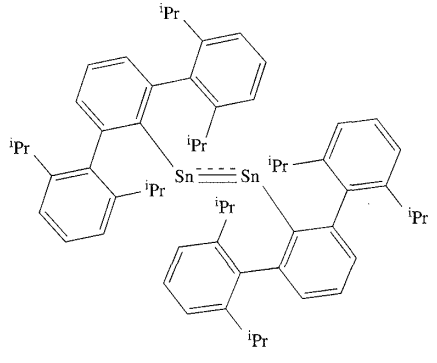


Fig. 18.15 (a) Representación esquemática de la estructura de un compuesto R_2SnSnR_2 que posee un esqueleto Sn_2C_4 no plano y (b) esquema de enlace propuesto que supone estaño con hibridación sp^2 y solapamiento de orbitales híbridos sp^2 ocupados con orbitales atómicos 5*p* vacíos para dar un enlace doble Sn=Sn débil.

Los compuestos organometálicos de estaño(II) del tipo R_2Sn, que contienen enlaces σ Sn–C, están estabilizados solo si R está impedido estéricamente. La reacción de $SnCl_2$ con $Li[(Me_3Si)_2CH]$ da $\{(Me_3Si)_2CH\}_2Sn$ que es monomérico en disolución y dimérico en estado sólido. El dímero (Figura 18.15a) *no* posee un esqueleto Sn_2C_4 plano (es decir, *no* es análogo a un alqueno) y la distancia de enlace Sn–Sn (276 pm) es demasiado grande para estar de acuerdo con un doble enlace normal. Se ha sugerido un modelo de enlace en el que interviene el solapamiento de orbitales híbridos sp^2 llenos y orbitales atómicos 5*p* vacíos. La formación del RSnSnR angular *trans* (**18.27**) se logra con grupos R muy voluminosos. La longitud de enlace Sn–Sn es 267 pm y el ángulo C–Sn–Sn es 125° y, como para el análogo de Ge, los resultados teóricos indican que el orden de enlace es ≈ 2.5.



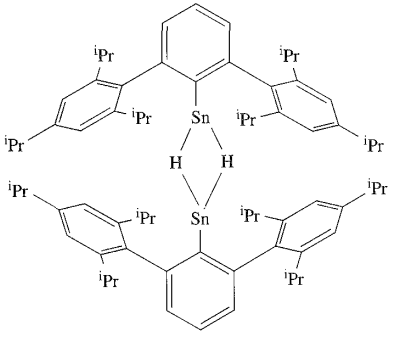
(18.27)

Los ciclopentadienil derivados de Sn(II) $(\eta^5\text{-}C_5R_5)_2Sn$ pueden preparase por la Reacción 18.65.

$$2Na[Cp] + SnCl_2 \rightarrow (\eta^5\text{-}Cp)_2Sn + 2NaCl \qquad (18.65)$$

La estructura de $(\eta^5\text{-}C_5R_5)_2Sn$ con diferentes grupos R forma una serie en la cual el ángulo de inclinación α (definido en la Figura 18.12 para $(\eta^5\text{-}C_5R_5)_2Si$) aumenta al hacerlo el impedimento estérico de R: $\alpha = 125°$ para R = H, 144° para R = Me, 180° para R = Ph. Vamos a considerar de nuevo la estructura de los metalocenos del grupo 14 al final de la Sección 18.5. En condiciones adecuadas, Cp_2Sn reacciona con Cp^- para dar $[(\eta^5\text{-}Cp)_3Sn]^-$. Esta última reacción muestra que puede funcionar como un *ácido* de Lewis.

Hidruros de organoestaño(IV) tales como $^nBu_3SnH$ (preparado por reducción con $LiAlH_4$ del correspondiente $^nBu_3SnCl$) son ampliamente utilizados como reductores en síntesis orgánica. Por el contrario, el primer hidruro de organoestaño(II), RSnH, no se conoció hasta 2000. Se prepara por reacción de $^iBu_2AlH$ con RSnCl donde R es el sustituyente voluminoso mostrado en **18.28**. En estado sólido, hay dímeros (**18.28**) mantenidos por puentes hidruro (Sn---Sn = 312 pm). El sólido naranja se disuelve en Et_2O, hexano o tolueno dando disoluciones de color azul, lo que indica que existen los monómeros RSnH en disolución. Esta conclusión se basa en las propiedades de espectroscopía electrónica (λ_{max} = 608 nm) que son similares a las de los compuestos monoméricos R_2Sn.



(18.28)

Ejemplo resuelto 18.5 Compuestos organometálicos de estaño

La reacción de $\{(Me_3Si)_3C\}Me_2SnCl$ con un equivalente de ICl da el compuesto A. Utilizar los datos de espectroscopía ^{1}H-RMN y de masas dados a continuación, para sugerir la identidad de A. Sugerir qué producto podría obtenerse si se utiliza un exceso de ICl en la reacción.

A: δ 0.37 (27 H, s, $J(^{29}Si\text{-}^1H)$ = 6.4 Hz); δ 1.23 (3H, s, $J(^{117}Sn\text{-}^1H)$, $J(^{119}Sn\text{-}^1H)$ = 60, 62 Hz. No se observa pico precursor en el espectro de masas; pico de masa mayor m/z = 421.

Los datos de espectroscopía ^{1}H-RMN muestran la presencia de dos ambientes de protón en relación 27 : 3. Estas integrales, junto con las constantes de acoplamiento, sugieren la retención de un grupo $(Me_3Si)_3C$ y *un* sustituyente Me unido directamente a Sn. El monocloruro de yodo actúa como agente de cloración y

un grupo Me es sustituido por un Cl. Los datos de espectrometría de masas están de acuerdo con una fórmula molecular $\{(Me_3Si)_3C\}MeSnCl_2$, en la que el pico a $m/z = 421$ se origina por el ion $[\{(Me_3Si)_3C\}SnCl_2]^+$, es decir, el ion precursor con pérdida de Me.

Con un exceso de ICl, el producto esperado es $\{(Me_3Si)_3C\}SnCl_3$.

Ejercicios de autoevaluación

Estas cuestiones se refieren al experimento descrito anteriormente. Datos adicionales: *véase* Tabla 13.1.

1. Utilizar el Apéndice 5 para deducir cómo el pico a $m/z = 421$ del espectro de masas confirma la presencia de *dos* átomos de Cl en A. [*Pista*: consultar la Sección 1.3]
2. Hacer un bosquejo de la apariencia de la señal a δ 1.23 en el espectro ^{1}H-RMN de A e indicar dónde se medirían $J(^{117}Sn\text{-}^1H)$ y $J(^{119}Sn\text{-}^1H)$. [*Pista*: consultar la Figura 2.12]
3. ¿Con qué geometría de coordinación es de esperar que esté situado el átomo de Sn en el compuesto A? [*Respuesta* tetraédrica]

[Para información adicional, *véase*: S. S. Al-Juaid *et al.* (1998) *J. Organometal. Chem.*, vol. 564, p. 215.]

Plomo

El tetraetilplomo (preparado por la Reacción 18.66 o por electrólisis de $NaAlEt_4$ o EtMgCl utilizando un ánodo de Pb) fue ampliamente utilizado como antidetonante en combustibles de automóviles; por razones medioambientales, el uso de combustibles con plomo se ha reducido notablemente (*véase*).

$$4NaPb + 4EtCl \xrightarrow{\approx 373\ K\ \text{en autoclave}} Et_4Pb + 3Pb + 4NaCl \quad (18.66)$$

La síntesis de laboratorio de compuestos R_4Pb incluye el uso de reactivos de Grignard (Ecuaciones 18.67 y 18.68) u organometálicos de litio (Ecuaciones 18.69 y 18.70). Las vías, con elevado rendimiento, para $R_3Pb\text{-}PbR_3$ implican la reacción de R_3PbLi (*véase* a continuación) con R_3PbCl.

$$2PbCl_2 + 4RMgBr \xrightarrow{Et_2O} 2\{R_2Pb\} + 4MgBrCl$$
$$\downarrow$$
$$R_4Pb + Pb \quad (18.67)$$

$$3PbCl_2 + 6RMgBr \xrightarrow[Et_2O,\ 253\ K]{} R_3Pb\text{–}PbR_3 + Pb + 6MgBrCl \quad (18.68)$$

$$2PbCl_2 + 4RLi \xrightarrow{Et_2O} R_4Pb + 4LiCl + Pb \quad (18.69)$$

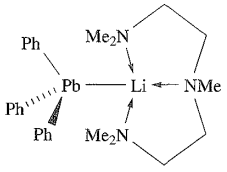
$$R_3PbCl + R'Li \rightarrow R_3R'Pb + LiCl \quad (18.70)$$

Los cloruros de alquilplomo pueden prepararse por las Reacciones 18.71 y 18.72 y estas rutas están favorecidas frente al tratamiento de R_4Pb con X_2, cuyo resultado es difícil de controlar.

$$R_4Pb + HCl \rightarrow R_3PbCl + RH \quad (18.71)$$

$$R_3PbCl + HCl \rightarrow R_2PbCl_2 + RH \quad (18.72)$$

Los compuestos de las familias R_4Pb y R_6Pb_2 poseen estructuras monoméricas con centros de Pb tetraédricos, como se ilustra con el derivado de ciclohexilo en la Figura 18.16a. El número de derivados de Pb estudiados estructuralmente es menor que el de los correspondientes compuestos de Sn. En los haluros de organoplomo, la presencia de haluros puente es de nuevo un rasgo común dando lugar a un aumento en los números de coordinación del centro metálico, por ejemplo en Me_3PbCl (Figura 18.16b). Los monómeros están favorecidos si los sustituyentes orgánicos están impedidos estéricamente como en $(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)_3PbCl$. Hemos mencionado el uso de reactivos R_3PbLi; el primer miembro de este grupo caracterizado estructuralmente fue «Ph_3PbLi», aislado como el complejo monomérico **18.29**.



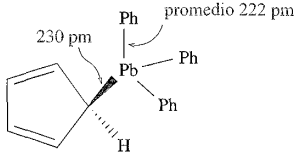
(18.29)

Los tetraalquilos y tetraarilos de plomo son inertes al ataque por aire y agua a temperatura ambiente. La termolisis conduce a reacciones por radicales como las mostradas en el Esquema 18.73, a las que siguen más etapas de reacción con radicales.

$$\left.\begin{aligned} &Et_4Pb \rightarrow Et_3Pb^{\cdot} + Et^{\cdot} \\ &2Et^{\cdot} \rightarrow n\text{-}C_4H_{10} \\ &Et_3Pb^{\cdot} + Et^{\cdot} \rightarrow C_2H_4 + Et_3PbH \\ &Et_3PbH + Et_4Pb \rightarrow H_2 + Et_3Pb^{\cdot} + Et_3PbCH_2CH_2^{\cdot} \end{aligned}\right\} \quad (18.73)$$

El grupo cloruro en R_3PbCl puede ser reemplazado para dar una variedad de especies R_3PbX (por ejemplo, $X^- = [N_3]^-$, $[NCS]^-$, $[CN]^-$, $[OR']^-$). Cuando X^- tiene la capacidad de formar puentes, se observan estructuras poliméricas en estado sólido. R_3PbN_3 y R_3PbNCS son ácidos de Lewis fuertes y forman aductos como $[R_3Pb(N_3)_2]^-$. La reacción de Ph_3PbCl con Na[Cp] da $Ph_3Pb(\eta^1\text{-Cp})$; la estructura **18.30** ha sido confirmada por difracción de rayos X y es significativo que la distancia $Pb\text{–}C_{Cp} > Pb\text{–}C_{Ph}$. Esto concuerda con un enlace $Pb\text{–}C_{Cp}$ más débil y se observa una ruptura de enlace preferente, por ejemplo en el Esquema 18.74.

$$Ph_3PbO_2CMe \xleftarrow{MeCO_2H} Ph_3Pb(\eta^1\text{-Cp}) \xrightarrow{PhSH} Ph_3PbSH \quad (18.74)$$



(18.30)

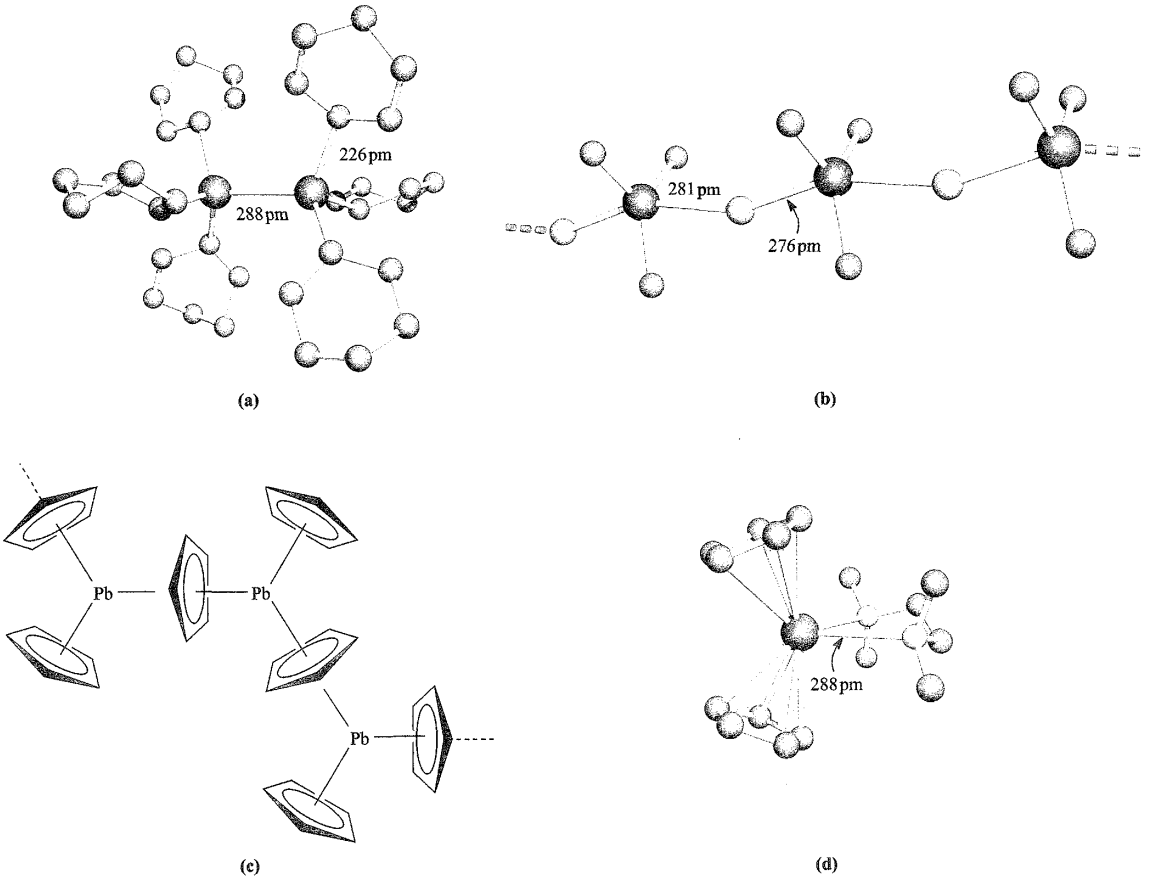
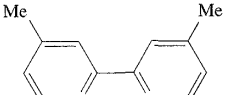


Fig. 18.16 La estructura en estado sólido de (a) $Pb_2(C_6H_{11})_6$ [difracción de rayos X: N. Kleiner *et al.* (1985) *Z. Naturforsch., Teil B*, vol. 40, p. 477], (b) Me_3PbCl [difracción de rayos X: D. Zhang *et al.* (1991) *Z. Naturforsch., Teil A*, vol. 46, p. 337], (c) Cp_2Pb (diagrama esquemático) y (d) $(\eta^5\text{-Cp})_2Pb(Me_2NCH_2CH_2NMe_2)$ [difracción de rayos X: M. A. Beswick *et al.* (1996) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1977]. Se omiten los átomos de hidrógeno por claridad; código de colores: Pb, rojo; C, gris; Cl, verde; N, azul.

Los ciclopentadienil derivados de Pb(II), $(\eta^5\text{-}C_5R_5)_2Pb$, pueden prepararse por reacción de una sal de Pb(II) (por ejemplo, acetato o cloruro) con $Na[C_5R_5]$ o $Li[C_5R_5]$. Los compuestos $(\eta^5\text{-}C_5R_5)_2Pb$ en general son sensibles al aire, pero la presencia de grupos R voluminosos aumenta su estabilidad. La estructura en estado sólido de Cp_2Pb consiste en cadenas poliméricas (Figura 18.16c), pero en fase gas hay moléculas discretas $(\eta^5\text{-Cp})_2Pb$ que poseen la estructura angular mostrada para $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Si$ en la Figura 18.12b. Otros compuestos $(\eta^5\text{-}C_5R_5)_2Pb$ que se han estudiado en estado sólido son monómeros. Estructuras angulares (como en la Figura 18.12b) se observan, por ejemplo, para R = Me o $PhCH_2$ pero en $\{\eta^5\text{-}C_5Me_4(Si^tBuMe_2)\}_2Pb$ donde los grupos orgánicos son especialmente voluminosos, los anillos de 5 miembros son paralelos (*véase* el final de la). Se ha visto que Cp_2Pb (como Cp_2Sn) puede actuar como *ácido* de Lewis y reacciona con las bases de Lewis $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ y 4,4′-Me_2bpy (**18.31**) para formar los aductos $(\eta^5\text{-Cp})_2Pb \cdot L$ donde L es la base de Lewis. La Figura 18.16d muestra la estructura en estado sólido de $(\eta^5\text{-Cp})_2Pb \cdot Me_2NCH_2CH_2NMe_2$; la estructura de $(\eta^5\text{-Cp})_2Pb \cdot (4,4'\text{-}Me_2bpy)$ es similar. Pruebas adicionales del comportamiento como ácido de Lewis vienen de la reacción de $(\eta^5\text{-Cp})_2Pb$ con Li[Cp] en presencia de un éter corona (*véase*), 12-corona-4, que da $[Li(12\text{-corona-}4)]_2[Cp_9Pb_4][Cp_5Pb_2]$. La estructura de $[Cp_9Pb_4]^-$ y $[Cp_5Pb_2]^-$ consiste en fragmentos de la cadena polimérica de Cp_2Pb (*véase* Figura 18.16c), por ejemplo en $[Cp_5Pb_2]^-$, un ligando Cp^- forma un puente entre los dos centros de Pb(II) y los cuatro ligandos Cp^- que quedan están unidos en modo η^5, dos a cada átomo de Pb.

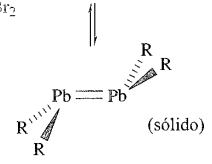


(18.31)

Los diarilplumbilenos, R_2Pb, en los cuales el átomo de Pb lleva un par solitario de electrones, pueden prepararse por reac-

ción de $PbCl_2$ con RLi siempre que R sea lo suficientemente voluminoso. La presencia de monómeros en estado sólido ha sido confirmada para R = 2,4,6-$(CF_3)_3C_6H_2$ y 2,6-(2,4,6-$Me_3C_6H_2)_2C_6H_3$. Los derivados dialquilo están representados por $\{(Me_3Si)_2CH\}_2Pb$. La asociación de unidades R_2Pb para formar $R_2Pb{=}PbR_2$ depende de manera crítica de R, como ilustra el siguiente ejemplo. $\{(Me_3Si)_3Si\}RPb$ cristalino con R = 2,3,4-Me_3-6-^{t}BuC_6H y 2,4,6-$(CF_3)_3C_6H_2$, contienen dímeros en los cuales las distancias Pb---Pb son 337 y 354 pm, respectivamente. Estas separaciones son demasiado largas para estar de acuerdo con la presencia de enlaces Pb=Pb. El producto del Esquema 18.75 es monomérico en fase gas y en disolución. En el sólido, es dimérico con una longitud de enlace Pb–Pb de 305 pm, indicativa de un enlace Pb=Pb. La Reacción de intercambio de ligando 18.76 conduce a un producto con un enlace Pb–Pb aún más corto (299 pm). El enlace en $R_2Pb{=}PbR_2$ puede describirse de manera análoga a la mostrada para $R_2Sn{=}SnR_2$ en la Figura 18.15.

$$2PbCl_2 + 4RMgBr \xrightarrow[-MgCl_2/MgBr_2]{\text{163 K, calentar a 293 K}} 2R_2Pb \text{ (disolución)}$$

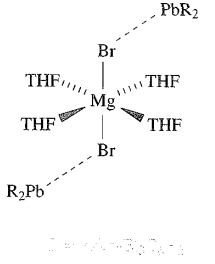


(sólido) (18.75)

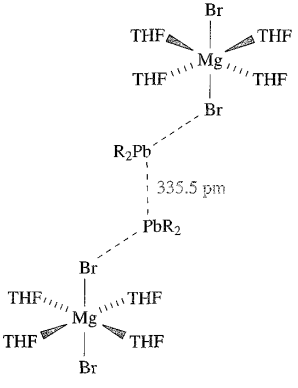
$$R_2Pb + R'_2Pb \longrightarrow 2RR'Pb \text{ (disolución)}$$

$$RR'Pb{=}PbRR' \text{ (sólido)} \qquad (18.76)$$

Cuando el reactivo de Grignard del Esquema 18.75 se cambia por 2,4,6-$Et_3C_6H_2MgBr$, el producto cristalino es **18.32**, mientras que con 2,4,6-$Me_3C_6H_2MgBr$, se aísla **18.33**.



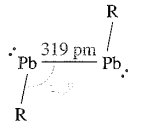
(18.32)



(18.33)

La reacción de RPbBr (R = 2,6-(2,6-^{i}Pr$_2C_6H_3)_2C_6H_3$) con $LiAlH_4$ conduce a RPbPbR (**18.34**) (Ecuación 18.77). Éste no es análogo, ni en estructura ni en enlace, a RGeGeR y RSnSnR (*véase* estructura **18.27**). En RPbPbR, la distancia Pb–Pb es consistente con un enlace sencillo y se considera que cada átomo de Pb tiene un sexteto de electrones (un par solitario y dos pares enlazantes).

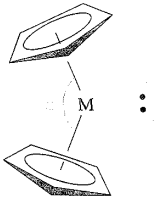
$$2RPbBr \xrightarrow{LiAlH_4} 2RPbH \xrightarrow{-H_2} RPbPbR \qquad (18.77)$$



(18.34)

Anillos C_5 paralelos e inclinados en metalocenos del grupo 14

Los primeros metalocenos del grupo 14 caracterizados fueron $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Sn$ y $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Pb$ y en ambos compuestos los anillos C_5 están inclinados entre sí. Esta observación se interpretó originalmente en términos de la presencia de una par de electrones solitario estereoquímicamente activo, como se muestra en la estructura **18.35**.



(18.35)

Sin embargo, como han mostrado los ejemplos en la Sección 18.5, no todos los metalocenos del grupo 14 exhiben estructuras con anillos C_5 inclinados. Por ejemplo, en $(\eta^5\text{-}C_5Ph_5)_2Sn$, $\{\eta^5\text{-}C_5Me_4(SiMe_2{}^tBu)\}_2Ge$ y $(\eta^5\text{-}C_5{}^iPr_3H_2)_2Pb$ los dos anillos C_5 son paralelos. Tendencias como ésta en la serie $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Sn$ (ángulo de inclinación $\alpha = 125°$), $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Sn$ ($\alpha = 144°$) y $(\eta^5\text{-}C_5Ph_5)_2Sn$ (anillos paralelos) se han explicado por factores estéricos: al aumentar las repulsiones estéricas entre los anillos, el ángulo α en **18.35** aumenta y el resultado final es una rehibridación de los orbitales metálicos, haciendo que el par solitario sea estereoquímicamente inactivo. Sin embargo, es difícil entender que se den *ambas* formas, inclinada y paralela, en $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Si$ (Figura 18.12) utilizando argumentos estéricos. Además, la preferencia por anillos paralelos en estado sólido para $\{\eta^5\text{-}C_5Me_4(SiMe_2{}^tBu)\}_2Pb$ y $(\eta^5\text{-}C_5{}^iPr_3H_2)_2Pb$, a diferencia de una estructura inclinada para $(\eta^5\text{-}C_5{}^iPr_5)_2Pb$ ($\alpha = 170°$), no puede razonarse en términos de interacciones estéricas entre los anillos. La situación se complica más por el hecho de que, al bajar en el grupo 14, hay una tendencia creciente a que el par de electrones solitario esté alojado en un orbital *ns* y que se vuelva estereoquímicamente inactivo. Un punto final a considerar es que, aunque poliméricos, los metalocenos del grupo 2 $(\eta^5\text{-}Cp)_2M$ (M = Ca, Sr, Ba) exhiben unidades $C_5\text{–}M\text{–}C_5$ angulares: en este caso, no hay par solitario de electrones que afecte a la estructura. Teniendo en cuenta todos los datos actuales, es necesario volver a eva-

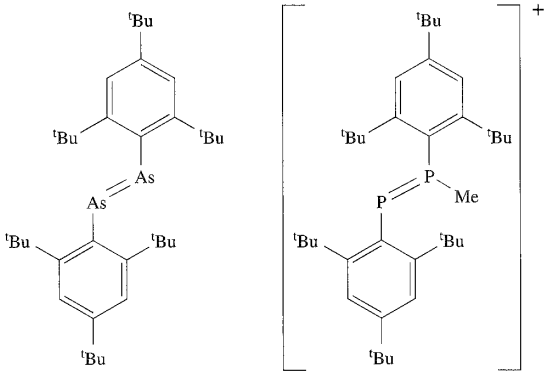
luar (i) el papel estereoquímico del par solitario de electrones en compuestos $(\eta^5\text{-}C_5R_5)_2M$ (M = metal del grupo 14) y (ii) el papel de las interacciones estéricas entre los anillos como factores que contribuyen a la preferencia por anillos C_5 paralelos o inclinados. Estudios teóricos indican que la diferencia de energía entre las dos estructuras para una molécula determinada es pequeña: $\approx$1-12 kJ mol^{-1} dependiendo de los sustituyentes del anillo. Se han sugerido fuerzas de empaquetamiento del cristal como factor contribuyente, pero se necesitan más estudios para proporcionar una explicación definitiva.†

18.6 Grupo 15

Aspectos del enlace y formación de enlaces E=E

Nuestra discusión sobre los compuestos organometálicos del grupo 15 cubre As, Sb y Bi. Hay una química amplia de los compuestos con enlaces N–C o P–C, pero una gran parte de ella es competencia de la química orgánica, aunque aminas y fosfinas (por ejemplo, R_3E, $R_2E(CH_2)_nER_2$ donde E = N o P) son ligandos importantes en los complejos inorgánicos. En ambos casos el elemento del grupo 15 actúa como dador σ y, en el caso del fósforo, también como aceptor π (*véase* [illegible]).

Al bajar en el grupo 15, los términos de entalpía de enlace E–E y E–C disminuyen (por ejemplo, *véase* [illegible]). En la Sección 14.3, se recalcó la diferencia del enlace entre el nitrógeno y los elementos posteriores y se puso de manifiesto que el enlace $\pi(p\text{-}p)$ es importante para el nitrógeno pero no para los elementos más pesados. Así, la química del nitrógeno proporciona muchos compuestos del tipo $R_2N{=}NR_2$, pero para la mayoría de grupos R los compuestos análogos $R_2E{=}ER_2$ (E = P, As, Sb o Bi) son inestables con respecto a la formación de oligómeros para dar compuestos cíclicos como Ph_6P_6. Solo utilizando sustituyentes especialmente voluminosos es posible la formación de dobles enlaces para los elementos posteriores, siendo el impedimento estérico el que evita la oligomerización. Así, se conocen varios compuestos con P=P, P=As, As=As, P=Sb, Sb=Sb, Bi=Bi y P=Bi y poseen configuración *trans*, como muestra la estructura **18.36**. Los sustituyentes voluminosos que han desempeñado un papel fundamental al permitir estabilizar compuestos RE=ER son 2,4,6-^{t}Bu$_3$C$_6$H$_2$, 2,6-(2,4,6-Me$_3$C$_6$H$_2$)$_2$C$_6$H$_3$ y 2,6-(2,4,6-^{i}Pr$_3$C$_6$H$_2$)$_2$C$_6$H$_3$. En la serie RE=ER para E = P, As, Sb y Bi y R = 2,6-(2,4,6-Me$_3$C$_6$H$_2$)$_2$C$_6$H$_3$, la longitud de enlace E=E aumenta (198.5 pm, E = P; 228 pm, E = As; 266 pm, E = Sb; 283 pm, E = Bi) y el ángulo de enlace E–E–C disminuye (110°, E = P; 98.5°, E = As; 94°, E = Sb; 92.5°, E = Bi). La metilación de RP = PR (R = 2,4,6-^{t}Bu$_3$C$_6$H$_2$) para dar **18.37** puede lograrse pero solo si se utiliza trifluorometanosulfonato de metilo 35 veces en exceso. Volveremos más adelante a la formación de enlaces sencillos entre As, Sb y Bi.



(18.36) (18.37)

Arsénico, antimonio y bismuto

Los compuestos organometálicos de As(III), Sb(III) y Bi(III) pueden prepararse a partir del elemento respectivo y haluros orgánicos (Reacción 18.78) o utilizando reactivos de Grignard (Ecuación 18.79) u organometálicos de litio. El tratamiento de haluros orgánicos (por ejemplo, los de la Reacción 18.78) con R′Li da RER'_2 o R_2ER' (por ejemplo, Ecuación 18.80).

$$2As + 3RBr \xrightarrow{\text{en presencia de Cu, } \Delta} RAsBr_2 + R_2AsBr \qquad (18.78)$$

$$EX_3 + 3RMgX \xrightarrow{\text{disolvente éter}} R_3E + 3MgX_2 \qquad (18.79)$$

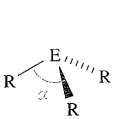
$$R_2AsBr + R'Li \rightarrow R_2AsR' + LiBr \qquad (18.80)$$

Los derivados de metal(V), R_5E, no pueden prepararse a partir de los correspondientes pentahaluros, pero pueden obtenerse por oxidación de R_3E seguida de tratamiento con RLi (por ejemplo, Ecuación 18.81). Puede utilizarse la misma estrategia para formar, por ejemplo, Me_2Ph_3Sb (Reacción 18.82).

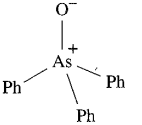
$$R_3As + Cl_2 \rightarrow R_3AsCl_2 \xrightarrow[-2LiCl]{2RLi} R_5As \qquad (18.81)$$

$$Ph_3SbCl_2 + 2MeLi \xrightarrow{Et_2O,\ 195\ K} Me_2Ph_3Sb + 2LiCl \qquad (18.82)$$

La adición oxidativa de R′X (R = alquilo) a R_3E produce $R_3R'EX$ y la tendencia de R_3E a experimentar esta reacción disminuye en el orden As > Sb ≫ Bi e I > Br > Cl. Además, la conversión de R_3X en $R_3R'EX$ por esta vía funciona para R = alquilo o arilo cuando E = As, pero no para R = arilo cuando E = Sb. Compuestos del tipo R_3EX_2 se preparan fácilmente como se muestra en la Ecuación 18.81 y los derivados R_2EX_3 pueden obtenerse por adición de X_2 a R_2EX (E = As, Sb; X = Cl, Br).



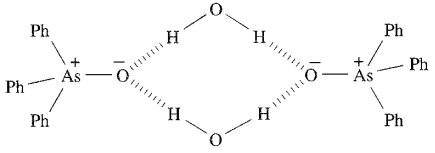
(18.38)



(18.39)

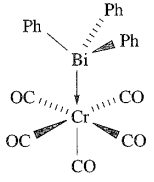
† Para una discusión adicional, *véase*: S. P. Constantine, H. Cox, P. B. Hitchcock and G. A. Lawless (2000) *Organometallics*, vol. 19, p. 317; J. D. Smith and T. P. Hanusa (2001) *Orgnometallics*, vol. 20, p. 3056; V. M. Rayón and G. Frenking (2002) *Chemistry–A European Journal*, vol. 8, p. 4693.

Los compuestos del tipo R_3E son sensibles a la oxidación en aire pero resisten el ataque del agua. Son más estables cuando R = arilo (comparado con alquilo) y la estabilidad para una serie dada de derivados triarilo disminuye en el orden $R_3As > R_3Sb > R_3Bi$. Todos los compuestos R_3E caracterizados estructuralmente hasta la fecha son pirámides trigonales y el ángulo α C–E–C en **18.38** disminuye para un grupo R dado en el orden As > Sb > Bi. El peróxido de hidrógeno oxida Ph_3As a Ph_3AsO, del cual **18.39** es una representación; Ph_3SbO se prepara de manera análoga o puede obtenerse calentando $Ph_3Sb(OH)_2$. El óxido de trifenilbismuto se obtiene por oxidación de Ph_3Bi o por hidrólisis de Ph_3BiCl_2. La fácil formación de estos óxidos debería compararse con la relativa estabilidad con respecto a la oxidación de Ph_3P, la facilidad de oxidación de Me_3P y el uso de Me_3NO como oxidante. (*Véase* para una discusión del enlace en compuestos hipervalentes de los elementos del grupo 15) El óxido de trifenilarsénico forma un monohidrato que existe como un dímero con enlaces de hidrógeno (**18.40**) en estado sólido. Ph_3SbO cristaliza en varias modificaciones que contienen monómeros o polímeros y tiene una variedad de usos catalíticos en química orgánica, por ejemplo polimerización de oxiranos y reacciones entre aminas y ácidos para dar amidas.



(18.40)

La capacidad de R_3E para actuar como base de Lewis disminuye al bajar en el grupo 15. Los complejos de metales del bloque *d* con ligandos R_3P son mucho más numerosos que los que contienen R_3As y R_3Sb y solo se han caracterizado estructuralmente unos pocos complejos con ligandos R_3Bi, por ejemplo $Cr(CO)_5(BiPh_3)$ (**18.41**) y $[(\eta^5\text{-Cp})Fe(CO)_2(BiPh_3)]^+$. También se forman aductos entre R_3E o R_3EO (E = As, Sb) y ácidos de Lewis como el trifluoruro de boro (Figura 18.17b); en la Sección 16.4 se describieron complejos formados entre Ph_3E (E = P, As, Sb) y halógenos.



(18.41)

Los compuestos de tipo R_5E (E = As, Sb, Bi) adoptan una estructura de bipirámide trigonal o pirámide de base cuadrada. En estado sólido, Me_5Sb, Me_5Bi, $(4\text{-}MeC_6H_4)_5Sb$ y el compuesto solvatado $Ph_5Sb \cdot \frac{1}{2}C_6H_{12}$ son bipirámides trigonales, mientras que Ph_5Sb y Ph_5Bi sin solvatar son pirámides de base cuadrada. Los estudios de difracción de electrones con Me_5As y Me_5Sb gaseosos confirman estructuras con forma de bipirámide trigonal. En disolución, los compuestos son muy fluxionales en la escala temporal de RMN incluso a baja temperatura. El proceso fluxional implica intercambio de ligandos por interconversión de estructuras bipiramide trigonal y piramide de base cuadrada (*véase*). Para $(4\text{-}MeC_6H_4)_5Sb$ en $CHFCl_2$ como disolvente, se ha determinado una barrera de $\approx$6.5 kJ mol^{-1} para el intercambio de ligandos a partir de datos de espectroscopía ^{1}H-RMN.

Al calentar, los compuestos R_5E descomponen y la estabilidad térmica disminuye al bajar en el grupo, por ejemplo Ph_5As es más estable térmicamente que Ph_5Sb y éste más que Ph_5Bi. Los productos de descomposición varían y, por ejemplo, Ph_5Sb se descompone en Ph_3Sb y PhPh, mientras que Me_5As da Me_3As, CH_4 y C_2H_4. La ruptura de un enlace E–C en los compuestos R_5E ocurre por tratamiento con halógenos, ácidos de Brønsted o Ph_3B (Ecuaciones 18.83-18.85). Tanto Me_5Sb como Me_5Bi reaccionan con MeLi en THF (Ecuación 18.86) para dar sales que contienen los iones octaédricos $[Me_6E]^-$.

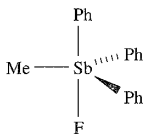
$$Ph_5E + Cl_2 \rightarrow Ph_4ECl + PhCl \qquad (18.83)$$

$$Ph_5E + HCl \rightarrow Ph_4ECl + PhH \qquad (18.84)$$

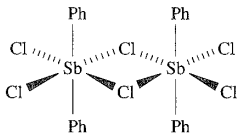
$$Ph_5E + Ph_3B \rightarrow [Ph_4E]^+[BPh_4]^- \qquad (18.85)$$

$$Me_5Sb + MeLi \xrightarrow{Et_2O,\ THF} [Li(THF)_4]^+[Me_6Sb]^- \qquad (18.86)$$

Los monohaluros R_4EX suelen ser iónicos para X = Cl, Br o I, es decir, $[R_4E]^+X^-$, pero entre las excepciones está Ph_4SbCl que cristaliza como moléculas discretas de estructura bipiramidal trigonal. Los fluoruros poseen estructuras covalentes; en estado sólido Me_4SbF forma cadenas poliméricas (Figura 18.17a) mientras que $MePh_3SbF$ existe como moléculas bipiramidal trigonales **18.42**. En los di- y trihaluros también hay variación estructural y, en estado sólido, hay ejemplos de estructuras iónicas, moléculas discretas y oligómeros; por ejemplo, Me_3AsBr_2 es iónico y contiene el ion tetraédrico $[Me_3AsBr]^+$, Ph_3BiCl_2 y Ph_3SbX_2 (X = F, Cl, Br o I) son moléculas bipiramidal trigonales con átomos X axiales, Ph_2SbCl_3 es dimérico (**18.43**) mientras que Me_2SbCl_3 existe en dos formas estructurales, una iónica $[Me_4Sb]^+[SbCl_6]^-$ y la otra como dímero covalente.



(18.42)



(18.43)

La familia de compuestos $R_2E\text{–}ER_2$ ha crecido de manera significativa desde 1980 y los que están caracterizados por difracción de rayos X incluyen Ph_4As_2, Ph_4Sb_2 y Ph_4Bi_2. Todos poseen la conformación alternada mostrada en **18.44** para el núcleo C_4E_2 con valores de α y β de 103° y 96° para Ph_4As_2, 94° y 94° para Ph_4Sb_2 y 98° y 91° para Ph_4Bi_2. Como era de esperar, la longitud de enlace E–E aumenta: 246 pm en Ph_4As_2, 286 pm en Ph_4Sb_2 y 298 pm en Ph_4Bi_2. La Ecuación 18.87 da una ruta

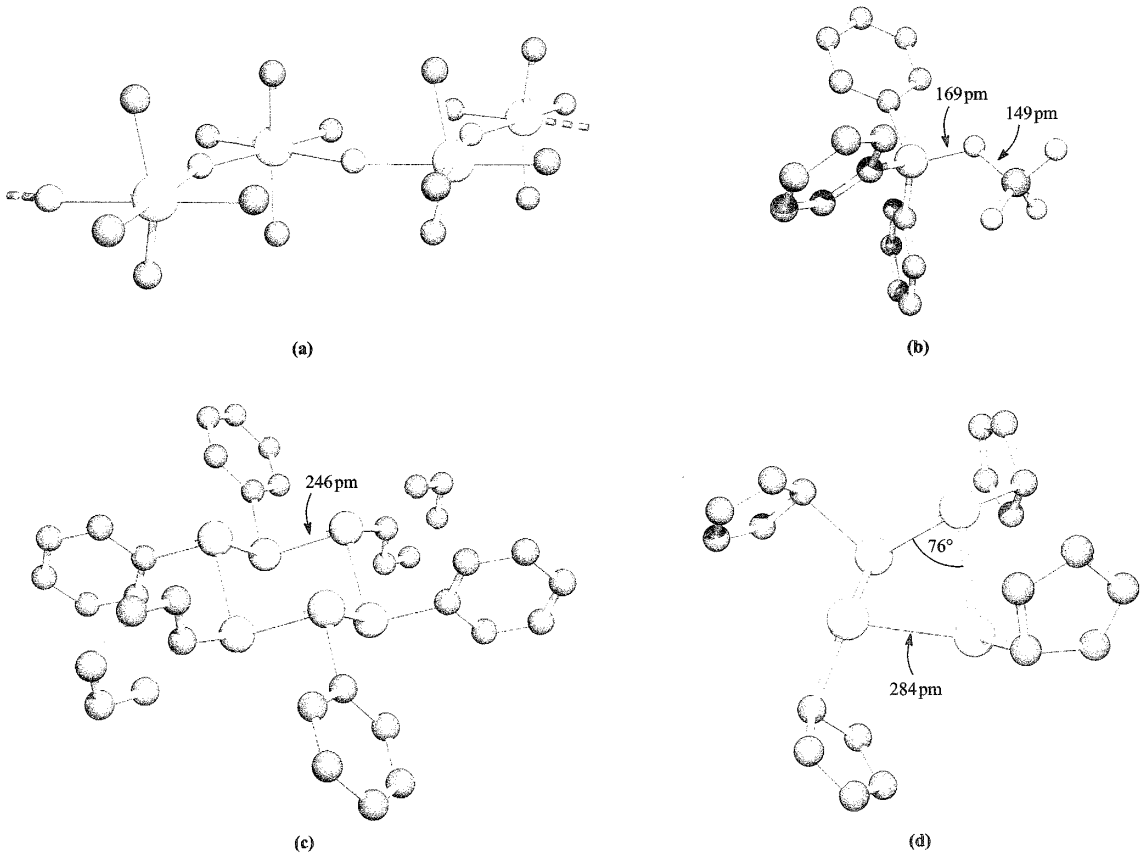
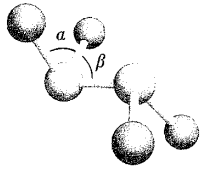


Fig. 18.17 Estructura en estado sólido (difracción de rayos X) de (a) Me_4SbF polimérico en el cual cada centro de Sb(V) es octaédrico distorsionado [W. Schwarz *et al.* (1978) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 444, p. 105], (b) $Ph_3AsO \cdot BF_3$ [N. Burford *et al.* (1990) *Acta Crystallogr., Sect. C*, vol. 46, p. 92], (c) Ph_6As_6 en el cual As_6 adopta una conformación de silla [A. L. Rheingold *et al.* (1983) *Organometallics*, vol. 2, p. 327] y (d) $(\eta^1\text{-}C_5Me_5)_4Sb_4$ en el que se omiten los grupos metilo por claridad [O. M. Kekia *et al.* (1996) *Organometallics*, vol. 15, p. 4104]. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad; código de colores: Sb, plata; As, naranja; C, gris; F, verde; B, azul; O, rojo.

preparativa típica. Algunos derivados R_4Sb_2 y R_4Bi_2 (pero no R_4As_2) son *termocrómicos*.

$$2R_2BiCl + 2Na \xrightarrow[\text{2. 1,2-dicloroetano}]{\text{1. } NH_3 \text{ líquido}} R_4Bi_2 + 2NaCl \quad (18.87)$$



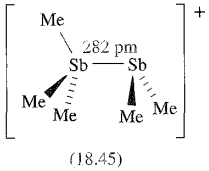
(18.44)

El color de un compuesto *termocrómico* depende de la temperatura; el fenómeno se denomina *termocromismo*.

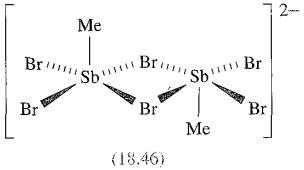
El intercambio de ligandos en Me_2SbBr (sin disolvente) conduce a la formación de la sal $[Me_3SbSbMe_2]_2[MeBr_2Sb(\mu\text{-}Br)_2SbBr_2Me]$ que contiene iones **18.45** y **18.46**. La ruta propuesta se da en el Esquema 18.88. La conformación eclipsada del catión **18.45** está probablemente determinada por interacciones catión-anión en estado sólido.

$$2Me_2SbBr \rightarrow Me_3Sb + MeSbBr_2$$

$$2Me_2SbBr + 2Me_3Sb + 2MeSbBr_2 \rightleftharpoons [\mathbf{18.45}]_2[\mathbf{18.46}] \quad (18.88)$$



(18.45)



(18.46)

Ejemplo resuelto 18.6 Aplicación de la teoría RPECV

Confirmar que la estructura octaédrica de $[Ph_6Bi]^-$ (formado en una reacción análoga a la 18.86) está de acuerdo con la teoría RPECV.

El Bi tiene 5 electrones en la capa de valencia y la carga negativa de $[Ph_6Bi]^-$ suministra uno más.

Cada grupo Ph contribuye con un electrón a la capa de valencia del Bi en $[Ph_6Bi]^-$.

Recuento de electrones de valencia totales = 5 + 1 + 6 = 12

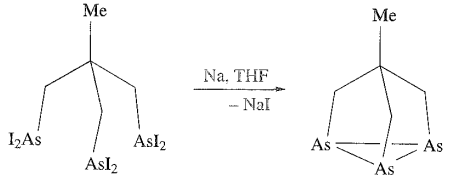
Los 6 pares de electrones corresponden a una estructura octaédrica en el modelo RPECV y está de acuerdo con la estructura observada.

Ejercicios de autoevaluación

1. **Demostrar que los centros de Sb tetraédrico y piramidal trigonal en el catión 18.45 están de acuerdo con la teoría RPECV. Comentar lo que esto supone respecto a la localización de la carga positiva.**
2. **Confirmar que la estructura del anión 18.46 está de acuerdo con la teoría RPECV. Comentar la preferencia por esta estructura frente a una en la cual los grupos Me estén al mismo lado de la unidad plana Sb_2Br_6.**
3. **Demostrar que los centros octaédricos en $Ph_4Sb_2Cl_6$ (18.43) están de acuerdo con el modelo RPECV.**

La reducción de dihaluros de un organometal(III) (por ejemplo, $RAsCl_2$) con sodio o magnesio en THF o la reducción de ácidos $RAs(O)(OH)_2$ (Reacción 18.89) da *ciclo*-$(RE)_n$, donde $n = 3 - 6$. La Figura 18.17c muestra la estructura de Ph_6As_6 que pone de manifiesto el ambiente de pirámide trigonal típico para el elemento del grupo 15. Se conocen dos polimorfos cristalinos de $(\eta^1\text{-}C_5Me_5)_4Sb_4$ que se diferencian en detalles de la geometría molecular y del empaquetamiento del cristal; una estructura es de interés por sus ángulos de enlace Sb–Sb–Sb agudos (Figura 18.17d). La Reacción 18.90 es un ejemplo interesante de la formación de una especie *ciclo*-As_3 en la que el grupo orgánico ha sido hecho a medida para estimular la formación del ciclo de tres miembros. Una reacción similar ocurre con $Me(CH_2SbCl_2)_3$.

$$6PhAs(O)(OH)_2 \xrightarrow{H_3PO_2} Ph_6As_6 \qquad (18.89)$$



(18.90)

La química organometálica en la que intervienen ligandos ciclopentadienilo es menos importante en el grupo 15 que en los grupos anteriores ya estudiados. Ya hemos mencionado $(\eta^1\text{-}C_5Me_5)_4Sb_4$ (Figura 18.17d). Otros compuestos para los cuales la estructura en estado sólido contiene sustituyentes $\eta^1\text{-}C_5R_5$ incluyen $(\eta^1\text{-Cp})_3Sb$ (Ecuación 18.91) y $(\eta^1\text{-}C_5Me_5)AsCl_2$ (Figura 18.18a, preparado por redistribución de ligandos entre $(\eta^1\text{-}C_5Me_5)_3As$ y $AsCl_3$). Los derivados Cp_nSbX_{3-n} (X = Cl, Br, I; n = 1, 2) se preparan por tratamiento de $(\eta^1\text{-Cp})_3Sb$ con SbX_3 y $CpBiCl_2$ se forma en la Reacción 18.92.

$$Sb(NMe_2)_3 + 3C_5H_6 \xrightarrow{Et_2O,\ 193\ K} (\eta^1\text{-Cp})_3Sb + 3Me_2NH \qquad (18.91)$$

$$BiCl_3 + Na[Cp] \xrightarrow{Et_2O,\ 203\ K} CpBiCl_2 + NaCl \qquad (18.92)$$

En disolución los anillos ciclopentadienilo en este tipo de compuestos son fluxionales. En estado sólido, los datos cristalográficos (cuando están disponibles) revelan una importante variación en los modos de enlace, como ilustran los ejemplos de la Figura 18.18. La consideración de las distancias de enlace E–C lleva a la designación de η^1 o η^3. La Reacción 18.93 da uno de los pocos derivados de ciclopentadienilo η^5 preparados hasta ahora de un elemento pesado del grupo 15. El ion $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2As]^+$ es isoelectrónico de $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Ge$ y posee la misma estructura angular ilustrada para $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Si$ en la Figura 18.9b.

$$(\eta^1\text{-}C_5Me_5)_2AsF + BF_3 \rightarrow [(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2As]^+[BF_4]^- \qquad (18.93)$$

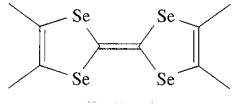
18.7 Grupo 16

Nuestra discusión sobre los compuestos organometálicos de los elementos del grupo 16 está limitada a selenio y teluro (el polonio ha sido poco estudiado, *véase*). Por supuesto, hay también una enorme cantidad de compuestos orgánicos que contienen enlaces C–O y C–S y algunos temas inorgánicos importantes ya tratados son:

- óxidos y oxoácidos del carbono (Sección 13.9);
- sulfuros de carbono (Sección 13.11).

Selenio y teluro

La química orgánica de selenio y teluro es un área de investigación en expansión y un campo de gran interés es el de los «metales orgánicos». Por ejemplo, el tetraselenafulvaleno **18.47** actúa como un dador de electrones para el tetraciano derivado **18.48** y los complejos 1 : 1 formados entre ellos y entre moléculas relacionadas, cristalizan en estructuras apiladas y exhiben una elevada conductividad eléctrica.



(18.47)

(18.48)

Los derivados orgánicos de Se(II) incluyen R_2Se (preparados por la Reacción 18.94) y RSeX (X = Cl o Br, preparados por la

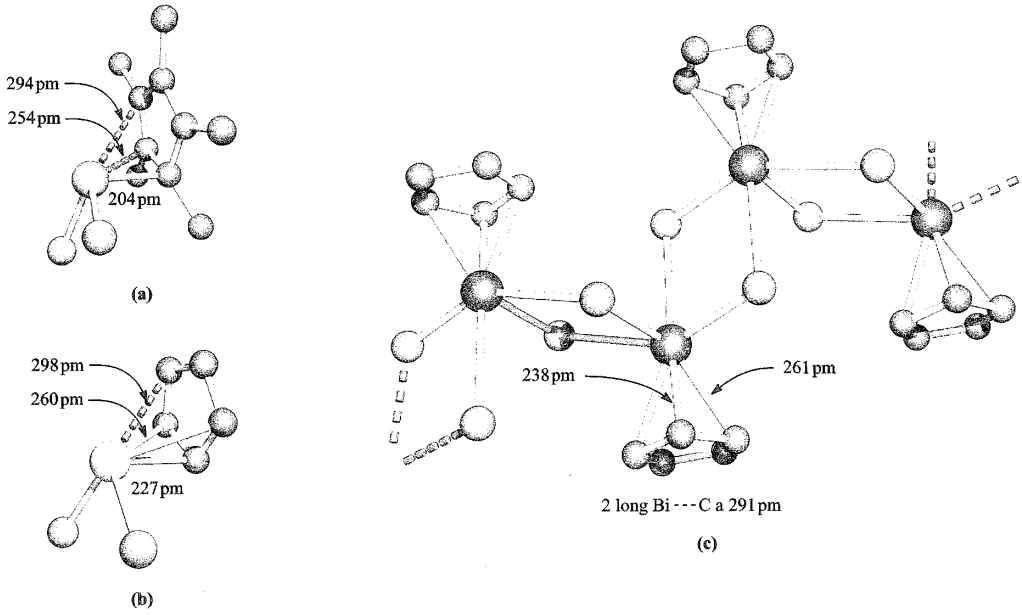


Fig. 18.18 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $(\eta^1\text{-}C_5Me_5)AsCl_2$ monomérico [E. V. Avtomonov *et al.* (1996), *J. Organomet. Chem.*, vol. 524, p. 253], (b) $(\eta^3\text{-}C_5H_5)SbCl_2$ monomérico [Wl Frank (1991) *J. Organomet. Chem.*, vol. 406, p. 331] y (c) $(\eta^3\text{-}C_5H_5)BiCl_2$ polimérico [W. Frank (1990) *J. Organomet. Chem.* vol. 386, p. 177]. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad; código de colores: As, naranja; Sb, plata; Bi, azul; C, gris; Cl, verde.

Reacción 18.95). Las rutas a compuestos R_2Te y R_2Te_2 se muestran en los Esquemas 18.96 y 18.97; resulta más difícil aislar compuestos RTeX que sus análogos de Se, pero pueden estabilizarse por coordinación con una base de Lewis.

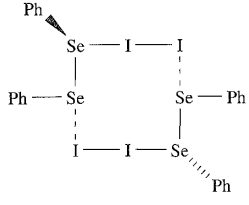
$$Na_2Se + 2RCl \rightarrow R_2Se + 2NaCl \qquad (18.94)$$

$$R_2Se_2 + X_2 \rightarrow 2RSeX \quad (X = Cl, Br) \qquad (18.95)$$

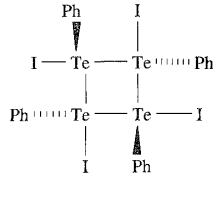
$$Te + RLi \rightarrow RTeLi \xrightarrow{RBr} R_2Te \qquad (18.96)$$

$$Na_2Te_2 + 2RX \rightarrow R_2Te_2 + 2NaX \qquad (18.97)$$

Los diseleniuros R_2Se_2 se preparan fácilmente por tratamiento de Na_2Se_2 con RX y tienen estructuras no planas, por ejemplo para Ph_2Se_2 en estado sólido el ángulo diedro (*véase* Figura 18.3) es 82° y la longitud de enlace Se–Se es 229 pm. La reacción de Ph_2Se_2 con I_2 conduce no a RSeI sino al complejo de transferencia de carga **18.49** (*véase* Sección 18.7). Por el contrario, la reacción con Ph_2Te_2 conduce al tetrámero $(PhTeI)_4$ (**18.50**).

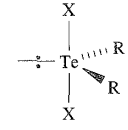


(18.49)



(18.50)

Los seleniuros y telururos dimetilados reccionan con Cl_2, Br_2 e I_2 para dar Me_2SeX_2 y Me_2TeX_2. La estructura en estado sólido de Me_2TeCl_2 está basada en una bipirámide trigonal de acuerdo con la teoría RPECV y esto es típico de los compuestos R_2TeX_2 (**18.51**). Lo que en tiempos se designó como la forma β de Me_2TeI_2 se sabe ahora que es $[Me_3Te]^+[MeTeI_4]^-$, con un catión piramidal trigonal y un anión piramidal de base cuadrada; los puentes I–Te---I tienen como resultado que cada centro de Te esté en un entorno octaédrico distorsionado en estado sólido.



(18.51)

La adición oxidativa de X_2 a RSeX (X = Cl o Br) conduce a $RSeX_3$. Los análogos de teluro como $MeTeCl_3$ pueden prepararse tratando Me_2Te_2 con Cl_2 o por reacción de $TeCl_4$ con Me_4Sn. La Reacción 18.98 da el compuesto pirofórico Me_4Te que puede oxidarse a Me_4TeF_2 utilizando XeF_2; Ph_4Te puede convertirse de forma similar en *cis*- Ph_4TeF_2. La Reacción de Me_4TeF_2 con Me_2Zn da Me_6Te. El análogo de fenilo, Ph_6Te, puede prepararse por la Reacción 18.99 y el tratamiento con Cl_2 convierte Ph_6Te en Ph_5TeCl. La eliminación de cloruro del último compuesto da $[Ph_5Te]^+$ (Ecuación 18.100) que (en la sal $[B(C_6F_5)_4]^-$) tiene estructura piramidal de base cuadrada. Ph_6Te es térmicamente

estable, pero $[Ph_5Te]^+$ se descompone en $[Ph_3Te]^+$ (Ecuación 18.101).

$$TeCl_4 + 4MeLi \xrightarrow{Et_2O,\ 195\ K} Me_4Te + 4LiCl \quad (18.98)$$

$$Ph_4TeF_2 + 2PhLi \xrightarrow{298\ K} Ph_6Te + 2LiF \quad (18.99)$$

$$Ph_5TeCl \xrightarrow[2.\ LiB(C_6F_5)_4]{1.\ AgSO_3CF_3} [Ph_5Te]^+[B(C_6F_5)_4]^- \quad (18.100)$$

$$[Ph_5Te]^+[B(C_6F_5)_4]^- \xrightarrow{420\ K} [Ph_3Te]^+[B(C_6F_5)_4]^- + (C_6H_5)_2 \quad (18.101)$$

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ❑ compuesto organometálico
- ❑ pirofórico
- ❑ anión radical
- ❑ metaloceno
- ❑ complejo sándwich
- ❑ termocrómico
- ❑ conformaciones s-*cis* y s-*trans*

Bibliografía adicional

Fuentes generales

Ch. Elschenbroich and A. Salzer (1992) *Organometallics*, 2nd edn, Wiley-VCH, Weinheim – Un libro excelente que trata la química organometálica de los grupos principales y de los metales de transición.

N. N. Greenwood (2001) *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, p. 2055 – «Química de los elementos de los grupos principales en el milenio» es una revisión que destaca compuestos novedosos de los grupos principales incluyendo los organometálicos.

R. B. King, ed. (1994) *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester – La química organometálica de cada elemento estudiado en este capítulo es analizada (con muchas referencias) en artículos separados según el nombre del elemento.

G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel, eds (1982) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford – El volumen 1 proporciona un tratamiento detallado de los compuestos organometálicos de los grupos 1, 2 y 13 mientras que el volumen 2 trata de los grupos 14 y 15; las revisiones incluyen cientos de referencias bibliográficas hasta 1981.

G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel, eds (1995) *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon, Oxford – El volumen 1 (editado por C. E. Housecroft) actualiza la información de la edición anterior, cubriendo los grupos 1, 2 y 13 para el periodo 1982-1994; el volumen 2 (editado por A. G. Davies) actualiza la química de los grupos 14 y 15.

Temas especializados

K. M. Baines and W. G. Stibbs (1996) *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 39, p. 275 – «Compuestos estables de germanio y estaño con dobles enlaces».

P. J. Brothers and P. P. Power (1996) *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 39, p. 1 – «Enlaces múltiples con Al, Ga, In y Tl».

P. H. M. Budzelaar, J. J. Engelberts and J. H. van Lenthe (2003) *Organometallics*, vol. 22, p. 1562 – «Tendencias en el enlace ciclopentadienilo-metal de los grupos principales».

T. P. Hanusa (2000) *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 210, p. 329 – «Compuestos organometálicos de calcio, estroncio y bario sin ciclopentadienilo».

T. P. Hanusa (2002) *Organometallics*, vol. 21, p. 2559 – «Nuevos avances en la química del ciclopentadienilo con metales alcalinotérreos».

P. Jutzi and N. Burford (1999) *Chemical Reviews*, vol. 99, p. 969 – «Complejos de π-ciclopentadienilo, estructuralmente diferentes, con elementos de los grupos principales».

P. Jutzi and G. Reumann (2000) *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, p. 2237 – «Química Cp^* de los elementos de los grupos principales» ($Cp^* = C_5Me_5$).

P. R. Markies, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets and A. L. Spek (1991) *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 32, p. 147 – «Análisis estructural por rayos X de compuestos organomagnesianos».

N. C. Norman, ed. (1998) *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*, Blackie, London – Este libro incluye capítulos que tratan con organo-derivados.

R. Okazaki and R. West (1996) *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 39, p. 231 – «Química de disilenos estables».

J. A. Reichl and D. H. Berry (1998) *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 43, p. 197 – «Progresos recientes en reacciones de silicio, germanio y estaño catalizadas por metales de transición».

W. N. Setzer and P. v. R. Schleyer (1985) *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 24, p. 353 – Una revisión estructural titulada: «Análisis por rayos X de compuestos organolíticos».

D. F. Shriver and M. A. Drezdon (1986) *The manipulation of airsensitive compounds*, Wiley, New York – Un libro excelente que trata de las técnicas con atmósfera inerte.

L. R. Sita (1995) *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 38, p. 189 – «Relaciones estructura/propiedad de los poliestannanos».

J D. Smith (1998) *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 43, p. 267 – «Compuestos organometálicos de los metales alcalinos más pesados».

P. J. Smith, ed. (1998) *Chemistry of Tin*, 2nd edn, Blackie, London – Los Capítulos 4-8 tratan con detalle de la química organometálica del estaño.

Aplicaciones en síntesis orgánica

B. Jousseaume and M. Pereyre (1998) in *Chemistry of Tin*, ed. P. J. Smith, 2nd edn, Blackie, London – Capítulo 9: «Uso de los compuestos de organoestaño en síntesis orgánica».

D. S. Matteson (1995) *Stereodirected Synthesis with Organoboranes*, Springer, Berlin.

L. A. Paquette, ed. (1995) *Encyclopedia of Reagents in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester – En esta enciclopedia de ocho volúmenes se incluyen descripciones detalladas sobre aplicaciones de compuestos organometálicos específicos de los grupos principales.

H. G. Richey, ed. (2000) *Grignard Reagents – New Developments*, Wiley, Chichester.

S. E. Thomas (1991) *Organic Synthesis: The Roles of Boron and Silicon*, Oxford University Press, Oxford.

Problemas

18.1 Sugerir productos para las siguientes reacciones:
(a) $MeBr + 2Li \xrightarrow{Et_2O}$
(b) $Na + (C_6H_5)_2 \xrightarrow{THF}$
(c) $^nBuLi + H_2O \rightarrow$
(d) $Na + C_5H_6 \rightarrow$

18.2 Que el enlace en los alquillitio sea predominantemente iónico o covalente todavía es un asunto a debate. Suponiendo un modelo covalente, utilizar un enfoque de orbitales híbridos para sugerir un esquema de enlace para $(MeLi)_4$. Comentar la representación de enlace descrita.

18.3 Describir la estructura en fase gas y en estado sólido de Me_2Be y discutir el enlace en cada caso. Comparar el enlace con el de BeH_2 y $BeCl_2$.

18.4 Sugerir productos para las siguientes reacciones, que *no* están necesariamente ajustadas en el lado izquierdo:
(a) $Mg + C_5H_6 \rightarrow$
(b) $MgCl_2 + LiR \rightarrow$
(c) $RBeCl \xrightarrow{LiAlH_4}$

18.5 El compuesto $(Me_3Si)_2C(MgBr)_2 \cdot n$THF es monomérico. Sugerir un valor para n y proponer una estructura para este reactivo de Grignard.

18.6 (a) Para el equilibrio $Al_2R_6 \rightleftharpoons 2AlR_3$, comentar el hecho de que los valores de K son 1.52×10^{-8} para R = Me y 2.3×10^{-4} para R = Me_2CHCH_2. (b) Describir el enlace en Al_2Me_6, Al_2Cl_6 y $Al_2Me_4(\mu\text{-}Cl)_2$.

18.7 Sugerir productos para las siguientes reacciones, que *no* están necesariamente ajustadas en el lado izquierdo:
(a) $Al_2Me_6 + H_2O \rightarrow$
(b) $AlR_3 + R'NH_2 \rightarrow$
(c) $Me_3SiCl + Na[C_5H_5] \rightarrow$
(d) $Me_2SiCl_2 + Li[AlH_4] \rightarrow$

18.8 (a) Analizar la variación en estructura para los trialquilos y triarilos del grupo 13. (b) Comentar los rasgos de interés en la estructura en estado sólido de $[Me_2(PhC_2)Ga]_2$ y $[Ph_3Al]_2$.

18.9 La conversión de $(\eta^1\text{-}C_5Me_5)_2SiBr_2$ en $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Si$ se logra utilizando antraceno/potasio. Explicar el papel de este reactivo.

18.10 Sugerir la naturaleza de la estructura en estado sólido de (a) Ph_2PbCl_2, (b) Ph_3PbCl, (c) $(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)_3PbCl$ y (d) $[PhPbCl_5]^{2-}$. En cada caso, establecer el entorno de coordinación esperado del centro de Pb.

18.11 Sugerir el producto obtenido cuando Et_3SnCl reacciona con los siguientes reactivos: (a) H_2O; (b) Na[Cp]; (c) Na_2S; (d) PhLi; (e) Na.

18.12 (a) ¿En qué se diferencia la estructura en estado sólido de $(\eta^5\text{-}C_5R_5)_2Sn$ para R = H, Me y Ph? (b) En la estructura en estado sólido de $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Mg$, los dos anillos ciclopentadienilo son paralelos; sin embargo, para M = Ca, Sr y Ba, los anillos están inclinados entre sí. ¿Qué puede decirse sobre esta observación?

18.13 La reacción de InBr con un exceso de $HCBr_3$ en 1,4-dioxano ($C_4H_8O_2$) conduce a un compuesto **A** que es un aducto del 1,4-dioxano y contiene 21.4% de In. Durante la reacción, el indio se oxida. El espectro ^{1}H-RMN de **A** muestra señales a δ 5.36 (singlete) y 3.6 (multiplete) en proporción 1 : 8. El tratamiento de **A** con dos equivalentes molares de InBr seguido de la adición de $[Ph_4P]Br$ da la sal **B** que contiene 16.4% de In y 34.2% de Br. El espectro ^{1}H-RMN de **B** exhibe señales en el rango δ 8.01-7.71 y un singlete a δ 0.20 con integral relativa 60 : 1. Sugerir la identidad de **A** y **B**.

18.14 Analizar el enlace entre los elementos centrales del bloque *p* en los siguientes compuestos y dar las disposiciones esperadas de los sustituyentes orgánicos con respecto a la unidad central E_2:
(a) $[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)_2BB(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)Ph]^{2-}$;
(b) $[(2,4,6\text{-}^iPr_3C_6H_2)_2GaGa(2,4,6\text{-}^iPr_3C_6H_2)_2]^-$;
(c) $\{(SiMe_3)_2CH\}_2SnSn\{(SiMe_3)_2CH\}_2$;
(d) $^tBu_3GeGe^tBu_3$;
(e) $(Me_3Si)_3CAsAsC(SiMe_3)_3$

18.15 Sugerir productos cuando Me_3Sb reacciona con los siguientes reactivos: (a) B_2H_6; (b) H_2O_2; (c) Br_2; (d) Cl_2 seguido de tratamiento con MeLi; (e) MeI; (f) Br_2 seguido de tratamiento con Na[OEt].

18.16 Dar una breve explicación de cómo afectan los cambios en los estados de oxidación disponibles para los elementos E de los grupos 13 al 15, a las familias de compuestos del tipo R_nE que pueden formarse.

18.17 Proporcionar métodos de síntesis para las siguientes familias de compuestos, comentando, si procede, las limitaciones en la elección de R: (a) R_4Ge; (b) R_3B; (c) $(C_5R_5)_3Ga$; (d) *ciclo*-$(R_2Si)_n$; (e) R_5As; (f) R_4Al_2; (g) R_3Sb.

18.18 Dar una explicación corta de la variación estructural observada para los derivados ciclopentadienilo Cp_nE de los elementos más pesados del bloque *p*.

18.19 Escribir una breve explicación del uso de sustituyentes con impedimento estérico para la estabilización de compuestos que contienen enlaces E–E y E=E donde E es un metal del bloque *p* o un semimetal.

18.20 Dar una breve explicación que describa los métodos de formación de enlaces metal-carbono para metales de los bloques *s* y *p*.

Problemas generales

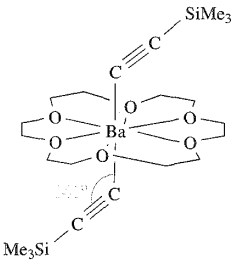
18.21 (a) En 1956, se concluyó basándose en medidas de momentos dipolares que Cp_2Pb no contenía anillos de 5 miembros paralelos. Explicar cómo se saca esa conclusión a partir de tales medidas.

(b) Los estudios de difracción de rayos X a 113 K muestran que se pueden formular dos complejos con ciclopentadienol berilio como $(\eta^5\text{-}C_5HMe_4)(\eta^1\text{-}C_5HMe_4)Be$ y $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Be$, respectivamente. El espectro ^{1}H-RMN en disolución a 298 K de $(C_5HMe_4)_2Be$ exhibe singletes a δ 1.80, 1.83 y 4.39 (integral relativa 6 : 6 : 1), mientras que el de $(C_5Me_5)_2Be$ muestra un singlete a δ 1.83. Dibujar diagramas para representar la estructura en estado sólido de los compuestos y razonar los datos de espectroscopía RMN en disolución.

18.22 El tratamiento de $(2,4,6\text{-}^tBu_3C_6H_2)P=P(2,4,6\text{-}^tBu_3C_6H_2)$ con CF_3SO_3Me da una sal **A** como único producto. El espectro ^{31}P-RMN del precursor contiene un singlete (δ + 495), mientras que el del producto exhibe dos dobletes (δ + 237 y +332, J = 633 Hz). El compuesto **A** reacciona con MeLi para dar dos isómeros de **B** que están en equilibrio en disolución. El espectro ^{31}P-RMN en disolución de **B** a 298 K muestra una señal ancha. Al enfriar a 213 K, se observan dos señales a δ −32.4 y −35.8. A partir de las estructuras en estado sólido de **A** y de un isómero de **B**, las longitudes de enlace P–P son 202 y 222 pm. Sugerir la identidad de **A** y **B** y dibujar una estructura que muestre la geometría de cada átomo de P. Comentar la naturaleza de la isomería de **B**.

18.23 (a) Sugerir cómo podría reaccionar el Na con $MeC(CH_2SbCl_2)_3$.

(b) Comentar aspectos del enlace en el siguiente compuesto:



(c) Cp_2Ba y $(C_5Me_5)_2Ba$ tienen ambos estructura polimérica en estado sólido. Sin embargo, mientras Cp_2Ba es insoluble en disolventes orgánicos comunes, $(C_5Me_5)_2Ba$ es soluble en disolventes aromáticos. A diferencia de $(C_5Me_5)_2Ba$, $(C_5Me_5)_2Be$ es monomérico. Sugerir la razón para estas observaciones.

18.24 La reacción de $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)GeCl$ con $GeCl_2$ o $SnCl_2$ conduce al compuesto $[A]^+[B]^-$ o $[A]^+[C]^-$, respectivamente. El espectro ^{1}H-RMN en disolución de $[A][C]^-$ contiene un singlete a δ 2.14 y el espectro ^{13}C-RMN muestra dos señales a δ 9.6 y 121.2. Los espectros de masas de los compuestos exhiben un pico común a m/z = 209. a) Sugerir la identidad de $[A][B]$ y $[A][C]$. (b) Asignar el espectro ^{13}C-RMN. (c) El pico a m/z = 209 no es una sola línea. ¿Por qué? (d) ¿Qué estructura es de esperar que adopten $[B]^-$ y $[C]^-$? (e) Describir el enlace en $[A]^+$.

18.25 (a) La reacción entre $BiCl_3$ y 3 equivalentes de EtMgCl da el compuesto **X** como producto organometálico. Dos equivalentes de BiI_3 reaccionan con 1 equivalente de **X** para producir 3 equivalentes del compuesto **Y**. En estado sólido, **Y** tiene una estructura polimérica que consiste en cadenas en las que cada centro de Bi está en un ambiente piramidal de base cuadrada. Sugerir la identidad de **X** e **Y** y dibujar posibles estructuras para parte de una cadena en **Y** cristalino.

(b) La reacción entre $TeCl_4$ y 4 equivalentes de $LiC_6H_4\text{-}4\text{-}CF_3$ (LiAr) en Et_2O conduce a Ar_6Te, Ar_3TeCl y Ar_2Te como productos aislados. Sugerir una ruta por la que pueda transcurrir la reacción, que explique los productos.

(c) La reacción de $R'SbCl_2$ con RLi (R = 2-$Me_2NCH_2C_6H_4$, R' = $CH(SiMe_3)_2$) conduce a RR'SbCl. En estado sólido, RR'SbCl tiene una estructura molecular en la cual el centro de Sb tiene coordinación 4; RR'SbCl es quiral. Sugerir la estructura de RR'SbCl y dibujar la estructura de los dos enantiómeros.

Capítulo 19

Química del bloque *d*: consideraciones generales

TEMAS

- Configuraciones electrónicas en el estado fundamental
- Propiedades físicas
- Reactividad de los metales elementales
- Perspectiva general de las propiedades características
- Principio de electroneutralidad
- Modelo de Kepert
- Números de coordinación
- Isomería

1-2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13-18
bloque *s*											bloque *p*
	Sc	Ti	V	Cr	Mb	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	

19.1 Perspectiva general de los temas

En los Capítulos 19-23, vamos a estudiar la química de los metales del bloque *d* tratando en primer lugar algunos principios generales que incluyen las propiedades magnéticas y de espectroscopía electrónica. A continuación pasamos a un tratamiento sistemático de los metales y sus compuestos, terminando con un capítulo sobre química organometálica. Ya se han visto algunos aspectos de los metales del bloque *d* y los que se dan a continuación no se van a tratar otra vez con detalle:

- configuraciones electrónicas en el estado fundamental (Tabla 1.3);
- tendencias en la primera energía de ionización (Figura 1.15 y Sección 1.10);
- estructura de los elementos metálicos (Sección 5.3);
- polimorfismo (Sección 5.4);
- radios metálicos (Sección 5.5);
- tendencia en los puntos de fusión y ΔH_a^o (298 K) (Sección 5.6);
- aleaciones y compuestos intermetálicos (Sección 5.7);
- enlace metálico incluyendo resistividad eléctrica (Sección 5.8 y Figura 5.9);
- cationes hidratados: formación y propiedades ácidas (Sección 6.7);
- solubilidad de sales iónicas y efecto del ion común (Secciones 6.9 y 6.10);
- constantes de estabilidad para complejos metálicos (Sección 6.12);
- estructuras de ligandos seleccionados y abreviaturas (Tabla 6.7);
- introducción a los compuestos de coordinación (Sección 6.11);
- química redox en disolución acuosa incluyendo diagramas de potencial y diagramas de Frost- Ebsworth (Capítulo 7);
- isomería geométrica (Sección 1.20);
- moléculas quirales (Sección 3.8);
- hidruros metálicos binarios (Sección 9.7).

19.2 Configuraciones electrónicas en el estado fundamental

Metales del bloque *d* frente a elementos de transición

Las tres filas de metales del bloque *d* se muestran en la tabla periódica esquemática al principio del capítulo. El término «elementos (metales) de transición» se utiliza mucho también, pero «metal del bloque *d*» y «elemento de transición» *no* son intercambiables. Un *elemento de transición* es aquél para el cual el átomo tiene una subcapa *d* incompleta o que da lugar a un catión con una subcapa *d* incompleta,[†] y así los elementos del grupo 12 (que *están* dentro del bloque *d*) *no* son elementos de transición. Los elementos del bloque *f* (*véase*) se denominan a veces *elementos de transición interna*. En nuestra discusión, utilizaremos los términos metales del bloque *d* y del bloque *f*, para ser consistentes con el uso de los términos elementos del bloque *s* y del bloque *p* en capítulos anteriores. Hay que señalar tres puntos adicionales:

- cada grupo de metales del bloque *d* está formado por tres miembros y se denomina *tríada*;

[†] *IUPAC: Nomenclature of Inorganic Chemistry (Recommendations 1990)*, ed. G. J. Leigh, Blackwell Scientific Publication, Oxford.

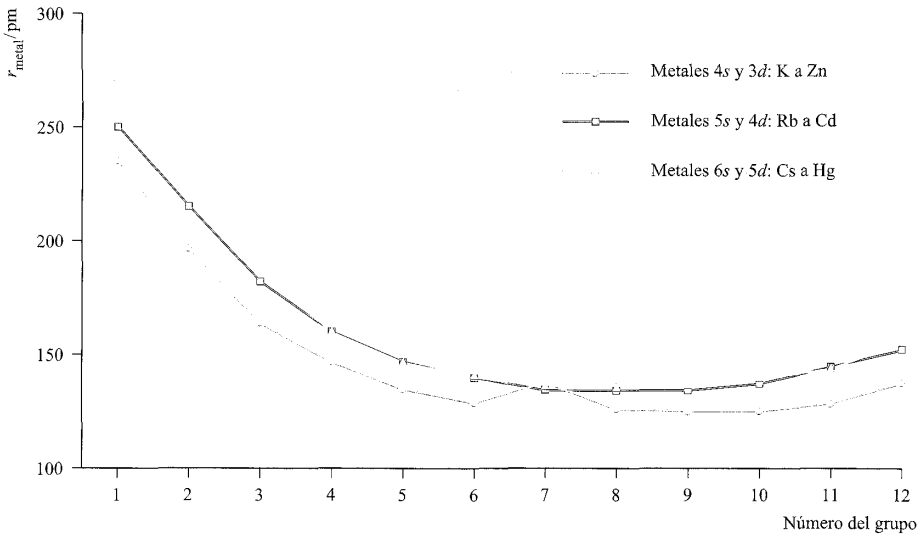


Fig. 19.1 Tendencia en los radios metálicos (r_{metal}) a lo largo de tres filas de metales del bloque *s* y del bloque *d*, K a Zn, Rb a Cd y Cs a Hg.

- los metales de la segunda y tercera filas se denominan a veces *metales más pesados del bloque d*;
- Ru, Os, Rh, Ir, Pd y Pt se conocen colectivamente como *metales del grupo del platino.*

Configuraciones electrónicas

En primera aproximación, las configuraciones electrónicas en el estado fundamental observadas en la primera, segunda y tercera filas de los átomos metálicos del bloque *d* corresponden al llenado sucesivo de los orbitales atómicos 3*d*, 4*d* y 5*d*, respectivamente (Tabla 1.3). Sin embargo, hay pequeñas desviaciones de este patrón, por ejemplo en la primera fila el estado fundamental del cromo es $[Ar]4s^13d^5$ y no $[Ar]4s^23d^4$. Las razones de estas desviaciones quedan fuera del alcance de este libro: tendríamos que saber tanto la diferencia de energía entre los orbitales atómicos 3*d* y 4*s* cuando la carga nuclear es 24 (el número atómico del Cr) como la energía de interacción interelectrónica para cada una de las configuraciones $[Ar]4s^13d^5$ y $[Ar]4s^23d^4$. Afortunadamente, los *iones* M^{2+} y M^{3+} de la *primera* fila de metales del bloque *d* tienen todos configuraciones electrónicas de la forma general $[Ar]3d^n$ y, de esta manera, la química comparativa de estos metales se refiere en gran medida a las consecuencias del llenado sucesivo de los orbitales 3*d*. Para los metales de la segunda y tercera filas, el panorama es más complicado y no puede darse un tratamiento sistemático de su química. En este capítulo y el siguiente se hace hincapié por tanto en los metales de la primera fila, pero se van a incluir ejemplos que ilustren cómo difieren los metales más pesados de sus congéneres más ligeros.

Una cuestión importante que no debe olvidarse es que los átomos de los metales del bloque *d* son, por supuesto, especies *polielectrónicas* y cuando estudiamos, por ejemplo, las funciones de distribución radial de los orbitales atómicos *nd*, nos referimos a átomos hidrogenoides y, por tanto, el estudio es muy aproximado.

19.3 Propiedades físicas

En esta sección, se consideran las propiedades físicas de los metales del bloque *d* (*véanse* referencias cruzadas de la Sección 19.1 para más detalles); se proporciona una discusión extensa de las propiedades de los metales más pesados en la Sección 22.1. Casi todos los metales del bloque *d* son duros, dúctiles y maleables y tienen elevada conductividad eléctrica y térmica. A excepción de Mn, Zn, Cd y Hg, a temperatura ambiente los metales poseen una de las estructuras típicas de metales (*véase*). Los radios metálicos (r_{metal}) para coordinación 12 (Tabla 5.2 y Figura 19.1) son mucho más pequeños que los de los metales del bloque *s* de número atómico comparable; la Figura 19.1 también ilustra que los valores de r_{metal}:

- muestran poca variación en una fila dada del bloque *d*;
- son mayores para los metales de la segunda y tercera filas que para los de la primera fila;
- son similares para los metales de la segunda y tercera filas en una tríada determinada.

Esta última observación se debe a la denominada *contracción lantánida* (la disminución regular de tamaño a lo largo de los 14 metales lantánidos entre La y Hf; *véase*).

Los metales del bloque *d* son (a excepción de los metales del grupo 12) mucho más duros y menos volátiles que los del bloque *s*. La tendencia en la entalpía de atomización (Tabla 5.2) se muestra en la Figura 19.2. Los metales de la segunda y tercera

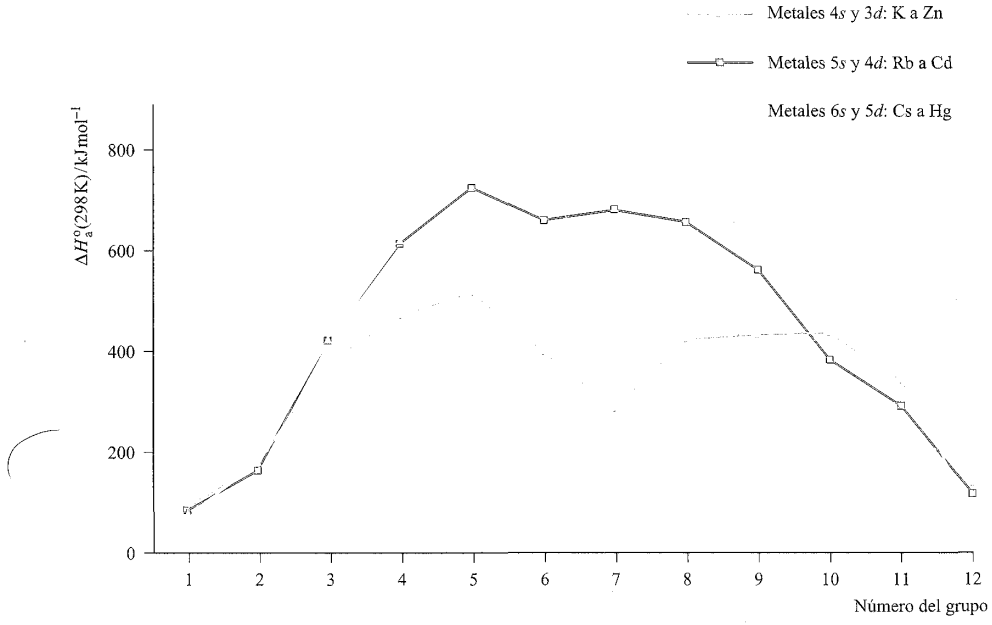


Fig. 19.2 Tendencia en la entalpía de atomización estándar, ΔH_a° (298 K), a lo largo de tres filas de metales del bloque *s* y del bloque *d*, K a Zn, Rb a Cd y Cs a Hg.

filas poseen una entalpía de atomización más elevada que los correspondientes elementos de la primera fila; éste es un factor de peso para explicar que haya muchos más casos de enlace metal-metal en compuestos de los metales más pesados del bloque *d* en comparación con sus congéneres de la primera fila. En general, la Figura 19.2 muestra que los metales del centro del bloque *d* poseen valores más elevados de ΔH_a° (298 K) que los metales anteriores o posteriores. Sin embargo, hay que tener cuidado al comparar metales con diferente tipo de estructura y esto es así en especial para el manganeso (*véase*).

La primera energía de ionización (EI_1) para los metales del bloque *d* en un periodo dado (Figura 1.15 y Apéndice 8) es más elevada que la de los metales del bloque *s* precedentes. La Figura 1.15 muestra que a través de los periodos K a Kr, Rb a Xe y Cs a Rn, la variación de los valores de EI_1 es pequeña a lo largo del bloque *d* y mucho mayor entre los elementos de los bloques *s* y *p*. En cada periodo, la tendencia global para los metales del bloque *d* es que aumente la energía de ionización, pero se dan muchas pequeñas variaciones. Las comparaciones químicas entre metales de los bloques *s* y *d* se complican por el número de factores que intervienen. Así, todos los metales 3*d* tienen valores de EI_1 (Figura 1.15) y EI_2 mayores que los del calcio y todos, excepto el zinc, tienen valores más elevados de ΔH_a° (Figura 19.2); estos factores hacen que los metales sean menos reactivos que el calcio. Sin embargo, como todos los iones M^{2+} conocidos de metales 3*d* son más pequeños que Ca^{2+}, los efectos de energía reticular y de solvatación (*véanse* y) son más favorables para los iones de metales 3*d*. En la práctica, lo que ocurre es que en la formación de especies que contienen iones M^{2+}, todos los metales 3*d* son termodinámicamente menos reactivos que el calcio y esto concuerda con los potenciales de reducción estándar dados en la Tabla 19.1. Sin embargo, la interpretación de la química que se observa basada en estos datos de E° no siempre es sencilla, ya que la formación de una película superficial coherente de óxido metálico, a menudo hace que un metal sea menos reactivo de lo esperado (*véase*). Unos cuantos metales del bloque *d* son agentes reductores muy potentes, por ejemplo E° para el par Sc^{3+}/Sc (−2.08 V) es más negativo que para Al^{3+}/Al (−1.66 V).

Tabla 19.1 Potenciales de reducción estándar (298 K) para algunos metales del primer periodo largo; la concentración de las disoluciones acuosas es 1 mol L^{-1}.

Semirreacción de reducción	E°/V
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	−2.87
$Ti^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ti(s)$	−1.63
$V^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons V(s)$	−1.18
$Cr^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	−0,91
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	−1.19
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0.44
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	−0.28
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	−0.25
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.34
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0.76

Ejemplo resuelto 19.1 Potenciales de reducción de los metales de la primera fila del bloque *d*

¿En qué medida depende el valor de E° para el par $Fe^{2+}(aq)/Fe(s)$ de las dos primeras energías de ionización de Fe(g)?

E° para el par $Fe^{2+}(aq)/Fe(s)$ se refiere al proceso de reducción:

$$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$$

relativo a la reducción:

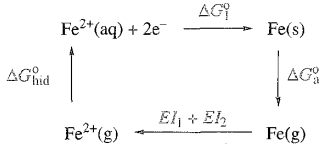
$$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$$

La suma de la primera y segunda energías de ionización, EI_1 y EI_2, se refiere al proceso:

$$Fe(g) \rightarrow Fe^{2+}(g)$$

Los cambios de entropía en la ionización son despreciables comparados con los cambios de entalpía. Por lo tanto, EI_1 y EI_2 pueden aproximarse a los cambios de la energía de Gibbs.

Para relacionar los procesos, se construye un ciclo termoquímico:



$\Delta_{hid}G^\circ$ es el cambio de la energía de Gibbs para la hidratación de un mol de iones Fe^{2+} gaseosos. Este ciclo pone de manifiesto la contribución que tienen las energías de ionización del Fe en ΔG_1°, el cambio de energía de Gibbs asociado con la reducción de $Fe^{2+}(aq)$. Éste a su vez está relacionado con $E^\circ_{Fe^{2+}/Fe}$ por la ecuación:

$$\Delta G_1^\circ = -zFE^\circ$$

donde $F = 96\,485$ C mol^{-1} y $z = 2$.

Ejercicios de autoevaluación

Utilizar los datos de la Tabla 19.1 para estas cuestiones.

1. ¿Cuál de los metales Cu y Zn va a desprender H_2 a partir de ácido clorhídrico diluido? [*Respuesta véase* Sección 7.2]
2. Calcular el valor de ΔG° (298 K) para la reacción:

$$Zn(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

¿Es consistente este resultado con la respuesta a la pregunta 1? [*Respuesta* -147 kJ mol^{-1}]

3. Se coloca una varilla de Cu pulida en una disolución acuosa de $Zn(NO_3)_2$. En un segundo experimento, una varilla de Zn pulida se coloca en una disolución acuosa de $CuSO_4$. ¿Les ocurre algo a las varillas de (a) Cu y (b) Zn? Dar una respuesta cuantitativa calculando los valores adecuados de ΔG° (298 K). [*Respuesta véase* Sección 7.2]

19.4 La reactividad de los metales

En los Capítulos 20 y 21 veremos los elementos individuales del bloque *d* con detalle. Sin embargo, se hacen aquí unas consideraciones generales como resumen. En general, los metales son moderadamente reactivos y se combinan para dar compuestos binarios al calentarlos con dioxígeno, azufre o halógenos (por ejemplo, Reacciones 19.1-19.3); la estequiometría del producto depende, en parte, de los estados de oxidación disponibles (*véase* a continuación). La combinación con H_2, B, C o N_2 puede conducir a hidruros (Sección 9.7), boruros (Sección 12.10), carburos (Sección 13.7) o nitruros intersticiales (Sección 14.6).

$$Os + 2O_2 \xrightarrow{\Delta} OsO_4 \qquad (19.1)$$

$$Fe + S \xrightarrow{\Delta} FeS \qquad (19.2)$$

$$V + \frac{n}{2}X_2 \xrightarrow{\Delta} VX_n \quad (X = F,\ n = 5;\ X = Cl,\ n = 4;\ X = Br, I,\ n = 3) \qquad (19.3)$$

La mayor parte de metales del bloque *d* deberían, por razones termodinámicas (por ejemplo, Tabla 19.1), desprender H_2 de los ácidos pero, en la práctica, muchos no lo hacen ya que están pasivados por un recubrimiento delgado de óxido en la superficie o por tener un elevado sobrepotencial de dihidrógeno, o por ambas causas. Plata, oro y mercurio (es decir, últimos metales de la segunda y tercera filas) son, incluso en sentido termodinámico, los metales menos reactivos que se conocen. Por ejemplo, el oro no se oxida con O_2 atmosférico ni es atacado por los ácidos, excepto por una mezcla 3 : 1 de ácidos HCl y HNO_3 concentrados (*agua regia*).

19.5 Propiedades características: perspectiva general

En esta sección se introducen propiedades características de los compuestos de metales del bloque *d*. Una discusión más detallada se verá en el Capítulo 20.

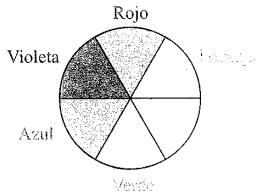
Color

El color de los compuestos de metales del bloque *d* es un rasgo característico de especies con una configuración electrónica en el estado fundamental distinta de d^0 y d^{10}. Por ejemplo, $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ es azul cielo, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ rosa muy pálido, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ rosa, $[MnO_4]^-$ morado intenso y $[CoCl_4]^{2-}$ azul oscuro. Por el contrario, las sales de Sc(III) (d^0) o Zn(II) (d^{10}) son incoloras. El hecho de que muchos de los colores observados sean de *baja intensidad* es consistente con que el color se origine por transiciones electrónicas «*d-d*». Si estuviésemos tratando con un ion aislado en fase gas, dichas transiciones estarían prohibidas por la regla de selección de Laporte (Ecuación 19.4 donde l es el número cuántico orbital). Los colores pálidos indican que la probabilidad de que ocurra una transición es baja. La Tabla 19.2 muestra la relación entre la longitud de onda de la luz absorbida y el color observado.

$$\Delta l = \pm 1 \quad \text{(regla de selección de Laporte)} \qquad (19.4)$$

Tabla 19.2 Parte visible del espectro electromagnético.

Color de la luz *absorbida*	**Rango aproximado de longitud de onda/nm**	**Números de onda correspondientes (valores aproximados)/cm^{-1}**	**Color de la luz *transmitida*, es decir, color complementario de la luz absorbida**	**En una representación de «rueda de colores», los colores complementarios están en sectores opuestos**
Rojo	700-620	14 300-16 100	Verde	
Naranja	620-580	16 100-17 200	Azul	
Amarillo	580-560	17 200-17 900	Violeta	
Verde	560-490	17 900-20 400	Rojo	
Azul	490-430	20 400-23 250	Naranja	
Violeta	430-380	23 250-26 300	Amarillo	



El color intenso de especies como $[MnO_4]^-$ tiene un origen diferente, concretamente absorciones o emisiones de *transferencia de carga* (*véase*). Estas últimas *no* están sujetas a la Regla de selección 19.4 y son siempre más intensas que las transiciones electrónicas «*d* − *d*». Volveremos a las reglas de selección en la Sección 20.6.

Paramagnetismo

La existencia de compuestos *paramagnéticos* (*véanse* y y el final de la) de metales del bloque *d* es frecuente y surge de la presencia de electrones desapareados. Este fenómeno puede estudiarse utilizando la espectroscopía de resonancia de espín electrónico (ESR).† También conduce al ensanchamiento de señales y a valores anómalos de desplazamiento químico en los espectros de RMN (*véase*).

Formación de complejos

Los iones de metales del bloque *d* forman complejos fácilmente y su formación va acompañada a menudo por un cambio de color y, a veces, un cambio en la intensidad del color. La Ecuación 19.5 muestra el efecto que tiene añadir HCl concentrado a iones cobalto(II) acuosos.

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 4Cl^- \rightarrow [CoCl_4]^{2-} + 6H_2O \qquad (19.5)$$

La formación de tales complejos es análoga a la de los metales de los bloques *s* y *p* que vimos en capítulos anteriores, por ejemplo $[K(18\text{-corona-}6]^+$, $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, *trans*-$[SrBr_2(py)_5]$, $[AlF_6]^{3-}$, $[SnCl_6]^{2-}$ y $[Bi_2(C_6H_4O_2)_4]^{2-}$.

Ejercicios de autoevaluación

Para las respuestas, consultar la Tabla 6.7.

1. Muchos ligandos de los complejos tienen abreviaturas comunes. Dar los nombres completos de los siguientes ligandos: en, THF, phen, py, $[acac]^-$, $[ox]^{2-}$.

2. Dibujar la estructura de los siguientes ligandos. Indicar los átomos potencialmente dadores y la denticidad para cada ligando: en, $[EDTA]^{4-}$, DMSO, dien, bpy, phen.

† Para una introducción a la espectroscopía ESR (o EPR), *véase*: R. V. Parish (1990) *NMR, NQR, EPR and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester.

Estados de oxidación variables

La existencia de estados de oxidación variables y, a menudo, la interconversión entre ellos, es una característica de la mayor parte de los metales del bloque *d*; las excepciones están en los grupos 3 y 12 como ilustra la Tabla 19.3. Resulta instructiva la comparación entre los estados de oxidación disponibles para un metal determinado y la configuración electrónica dada en la Tabla 1.3. Como era de esperar, los metales que exhiben el mayor número de estados de oxidación diferentes se encuentran en el centro, o cerca, de una fila del bloque *d*. Debemos hacer dos advertencias (ilustradas para compuestos de metales de los bloques *d* y *f*):

- El estado de oxidación aparente deducido por la fórmula molecular o empírica puede ser engañoso, por ejemplo LaI_2 es un conductor metálico y está mejor formulado como $La^{3+}(I^-)_2(e^-)$ y $MoCl_2$ contiene unidades clúster metálicas con enlaces metal-metal y es formalmente $[Mo_6Cl_8]^{4+}(Cl^-)_4$. De hecho, la formación de enlaces metal-metal se hace más importante para los metales más pesados.
- Hay muchos compuestos metálicos para los cuales es imposible asignar estados de oxidación claramente, por ejemplo en los complejos $[Ti(bpy)_3]^{n-}$ (n = 0, 1, 2) hay pruebas de que la carga negativa está localizada en los ligandos bpy (*véase*) y no en los centros metálicos y en los complejos nitrosilo, el ligando NO puede ceder uno o tres electrones (*véase*).

19.6 Principio de electroneutralidad

El *principio de electroneutralidad* de Pauling es un *método aproximado* para estimar la distribución de carga en moléculas e iones complejos. Dice que la distribución de carga en una molécula o ion es tal que la carga en cualquier átomo individual está entre +1 y −1 (idealmente, cercana a cero).

Tabla 19.3 Estados de oxidación de los metales del bloque *d*; los estados más estables se señalan en azul. La tabulación de estados de oxidación cero se refiere a su aparición en *compuestos* del metal. En compuestos organometálicos, se encuentran estados de oxidación menores de cero (*véase*). Un estado oxidación entre [ ] es poco común.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	0	0	0	0	0	0	0	[0]	
		1	1	1	1	1	1		
	2	2							
	3			3			3	3	
			4	4	4	4	4	[4]	
			5	5					
				6	6				

Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
			0	0	0	0	0		
				1		1			
	2	2	2	[2]	2	2		2	
	3	3	3	3				3	
		4	4		4	4	4		
			5		5	5			
				6	6	6			
					7				
					8				

La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
			0	0	0	0	0	[0]	
				1		1		1	
	2	2	2	2	2	2		[2]	
	3	3	3		3				
		4							
					5	5	5	5	
					6	6	6		
					7				
					8				

Consideremos el ion complejo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. La Figura 19.3a da una representación del complejo que indica que los enlaces coordinados se forman por cesión de pares solitarios de los ligandos al centro de Co(III). Eso implica transferencia de carga del ligando al metal y la Figura 19.3b muestra la distribución de carga resultante. Está claro que esto no es realista ya que el centro de cobalto(III) se hace más negativo de lo que sería favorable dada su naturaleza electropositiva. En el otro extremo, podríamos considerar el enlace en términos de un modelo totalmente iónico (Figura 19.3c): la carga 3+ permanece localizada en el ion cobalto y los seis ligandos NH_3 permanecen neutros. Sin embargo, este modelo está también viciado; las pruebas experimentales demuestran que el ion complejo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ permanece como una entidad en disolución acuosa y no es probable que las

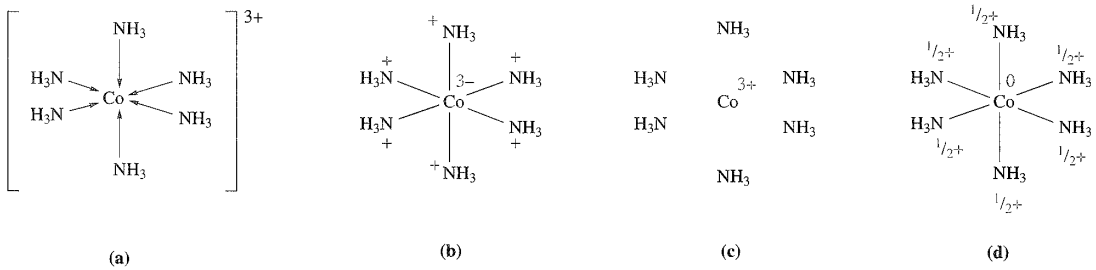


Fig. 19.3 El catión complejo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$: (a) diagrama convencional que muestra la cesión de pares de electrones solitarios de los ligandos al ion metálico; (b) distribución de carga resultante de un modelo de enlace 100% covalente; (c) distribución de carga resultante de un modelo de enlace 100% iónico; (d) distribución de carga aproximada que resulta de aplicar el principio de electroneutralidad.

Tabla 19.4 Geometrías de coordinación; cada una describe la disposición de los átomos dadores que rodean el centro metálico. Obsérvese que para algunos números de coordinación, es posible más de una disposición de los átomos dadores.

Número de coordinación	Disposición de los átomos dadores alrededor del centro metálico	Disposiciones menos comunes
2	Lineal	
3	Trigonal-Plana	Piramidal-trigonal
4	Tetraédrica; plano-cuadrada	
5	Bipiramidal-trigonal; piramidal de base cuadrada	
6	Octaédrica	Prismática-trigonal
7	Bipiramidal-pentagonal	Prismática-trigonal monoapicada; octaédrica monoapicada
8	Dodecaédrica; antiprismática-cuadrada; bipiramidal-hexagonal	Cúbica; prismática-trigonal biapicada
9	Prismática-trigonal triapicada	

interacciones electrostáticas que lleva consigo el modelo iónico, sean lo suficientemente fuertes para permitir que ocurra eso. Así, ninguno de los modelos extremos de enlace es adecuado.

Si aplicamos el principio de electroneutralidad a $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, entonces, de forma ideal, la carga neta del centro metálico debe ser cero. Esto es, el ion Co^{3+} puede aceptar un total de *solo tres electrones* de los seis ligandos, dando la distribución de carga mostrada en la Figura 19.3d. El principio de electroneutralidad tiene como resultado una descripción del enlace para el ion $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ que es 50% iónico (o 50% covalente).

Ejercicios de autoevaluación

1. En $[Fe(CN)_6]^{3-}$, una distribución de carga realista consiste en que cada ligando lleve una carga de $-\frac{2}{3}$. En este modelo, ¿qué carga lleva el centro de Fe y por qué está de acuerdo esta carga con el principio de electroneutralidad?

2. Si el enlace en $[CrO_4]^{2-}$ se describiese en términos de un modelo 100% iónico, ¿cuál sería la carga del centro de Cr? Explicar cómo puede modificarse esta distribución de carga introduciendo carácter covalente en los enlaces.

19.7 Números de coordinación

En esta sección, se da una perspectiva general de los números de coordinación y la geometría que se encuentra en compuestos de los metales del bloque *d*. Es imposible dar una descripción exhaustiva y deben tenerse en cuenta varias cuestiones:

- la mayor parte de los ejemplos en esta sección suponen complejos mononucleares y, en complejos con más de un centro metálico, los rasgos estructurales se describen adecuadamente en función de los centros metálicos individuales (por ejemplo, en el polímero **19.4**, cada centro de Pd(II) está en un ambiente plano-cuadrado);
- aunque con frecuencia los entornos de coordinación se describen en términos de geometrías *regulares* como las de la Tabla 19.4, en la práctica están a menudo distorsionadas, por ejemplo como consecuencia de efectos estéricos;
- el estudio detallado de una geometría determinada normalmente supone que las longitudes y ángulos de enlace han sido determinados en estado sólido y pueden estar afectados por fuerzas de empaquetamiento cristalino;
- cuando la diferencia de energía entre diferentes estructuras posibles es pequeña (por ejemplo, para complejos con coordinación 5 y 8), puede observarse un comportamiento fluxional en disolución; la pequeña diferencia de energía puede conducir también a la observación de estructuras diferentes en estado sólido, por ejemplo en sales de $[Ni(CN)_5]^{3-}$ la forma del anión depende del catión presente y en $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5] \cdot 1.5H_2O$, se dan *ambas* estructuras, bipiramidal-trigonal y piramidal de base cuadrada.

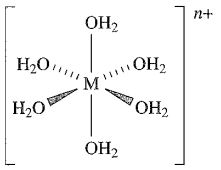
No trataremos de redes iónicas en esta sección. Casi todos los ejemplos estudiados implican especies mononucleares en las que el centro metálico está unido por enlace covalente a los átomos en la esfera de coordinación. El enlace metal-ligando en los complejos puede considerarse generalmente en términos de ligandos dadores σ que interaccionan con un centro metálico que actúa como aceptor σ. En algunos complejos, esto puede estar aumentado por interacciones que implican ligandos dadores π (con el metal como aceptor π) o ligandos aceptores π (con el metal como dador π). Para una discusión preliminar sobre estereoquímica no es necesario detallar el enlace metal-ligando pero será útil llamar la atención sobre la configuración electrónica del centro metálico; las razones para ello se verán claramente en el Capítulo 20.

Modelo de Kepert

Durante muchos años después del trabajo clásico de Werner, que sentó las bases para la correcta formulación de los complejos[†] metálicos del bloque *d*, se aceptaba que un metal en un estado

[†] Alfred Werner fue el primero en reconocer la existencia de complejos de coordinación y le fue concedido el Premio Nobel de Química en 1913; *véase* http://www.nobel.se.

de oxidación determinado tiene un número de coordinación y una geometría fijos. A la vista del éxito (aunque no un éxito universal) de la teoría RPECV para predecir la forma de especies moleculares de los elementos del bloque *p* (*véase*), se podría esperar razonablemente que las estructuras de los iones complejos $[V(H_2O)_6]^{3+}$ (d^2), $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ (d^4), $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ (d^6), $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (d^8) y $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ (d^{10}) variasen al cambiar la configuración electrónica del ion metálico. Sin embargo, todas estas especies tienen una disposición octaédrica de los ligandos (**19.1**). De esta manera, está claro que la teoría RPECV no es aplicable a los complejos de metales del bloque *d*.



(19.1)

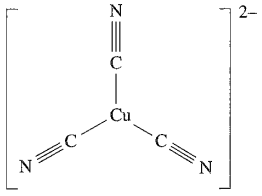
En lugar de eso, nos centraremos en el *modelo de Kepert*, en el cual el metal está situado en el centro de una esfera y los ligandos son libres de moverse por la superficie de la esfera. Se considera que los ligandos se repelen entre sí de manera análoga a las cargas puntuales en el modelo RPECV; sin embargo, a diferencia del modelo RPECV, el de Kepert *ignora los electrones no enlazantes*. Así, Kepert considera que la geometría de coordinación de una especie del bloque *d* es *independiente* de la configuración electrónica en el estado fundamental del centro metálico y, por tanto, iones del tipo $[ML_n]^{m+}$ y $[ML_n]^{m-}$ tienen la *misma* geometría de coordinación.

El modelo de Kepert razona la forma de los complejos de metales del bloque *d* $[ML_n]$, $[ML_n]^{m+}$ o $[ML_n]^{m-}$ considerando las repulsiones entre los grupos L. Se ignoran los pares solitarios de electrones. Para números de coordinación entre 2 y 6, se predicen las siguientes disposiciones de átomos dadores:

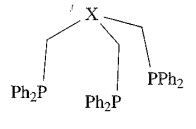
2 lineal
3 trigonal-plana
4 tetraédrica
5 bipiramidal-trigonal *o* piramidal de base cuadrada
6 octaédrica

La Tabla 19.4 da los entornos de coordinación asociados con números de coordinación entre 2 y 9; no todos son predecibles por el modelo de Kepert. Por ejemplo, después de considerar las repulsiones entre los ligandos ciano en $[Cu(CN)_3]^{2-}$, sería predecible una esfera de coordinación trigonal-plana (**19.2**). De hecho, esto es lo que se encuentra experimentalmente. La otra opción de la Tabla 19.4 es piramidal-trigonal, pero eso no minimiza las repulsiones entre los ligandos. Uno de los tipos de estructura más importantes para los que el modelo de Kepert no predice la respuesta correcta es el de los complejos plano-cuadrados y, en este caso, los efectos electrónicos son normalmente el factor determinante, como veremos en la Sección 20.3. Otro factor que puede conducir al fracaso del modelo de Kepert es la restricción inherente a un ligando. Por ejemplo:

- los cuatro átomos de nitrógeno dadores en un ligando porfirina (Figura 11.8a) están limitados a una disposición plano-cuadrada;
- los *ligandos trípode*, como el **19.3**, tienen una flexibilidad limitada que implica que los átomos dadores no están necesariamente libres para adoptar las posiciones predichas por Kepert;
- los ligandos macrocíclicos (*véase*) son menos flexibles que los de cadena abierta.



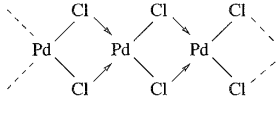
(19.2)



(19.3)

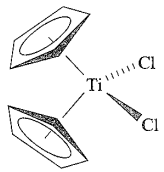
Un *ligando trípode* (por ejemplo, **19.3**) es el que contiene tres brazos, cada uno con un átomo dador, que salen de un átomo o grupo central; este punto central puede asimismo ser un átomo dador.

En lo que queda de esta sección, vamos a dar una descripción sistemática de los diferentes números de coordinación y geometrías que se encuentran en los complejos de metales del bloque *d* en *estado sólido*. Una advertencia general: las fórmulas moleculares pueden resultar engañosas en términos del número de coordinación. Por ejemplo, en CdI_2 (Figura 5.22), cada centro de Cd está en posición octaédrica y los haluros o pseudohaluros moleculares (por ejemplo, $[CN]^-$) pueden contener puentes M–X–M y existir como oligómeros, por ejemplo α-$PdCl_2$ es polimérico (**19.4**).

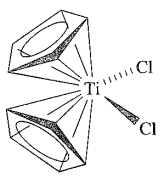


(19.4)

Otra ambigüedad surge cuando el modo de enlace de un ligando puede describirse de más de una manera. Esto ocurre a menudo en la química organometálica, por ejemplo con ligandos ciclopentadienilo como vimos en el Capítulo 18. La nomenclatura introducida en el Cuadro 18.1 ayuda, pero todavía queda la cuestión de considerar, por ejemplo, que un ligando $[\eta^5\text{-}C_5H_5]^-$ ocupa una o cinco posiciones en la esfera de coordinación de un átomo metálico: así, el número de coordinación del centro de Ti(IV) en $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2]$ puede representarse como **19.5a** o **19.5b**.



(19.5a)



(19.5b)

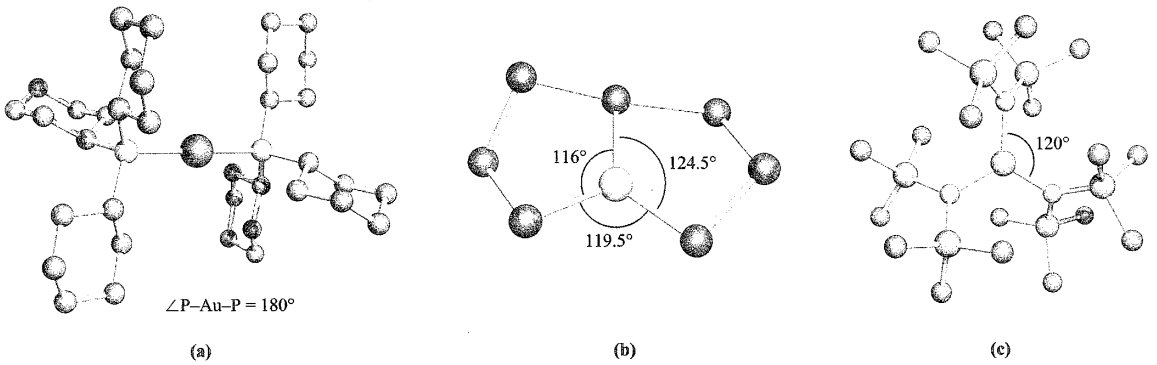


Fig. 19.4 Ejemplos de estructuras con coordinación 2 y 3 (datos de difracción de rayos X): (a) $[Au\{P(ciclo\text{-}C_6H_{11})_3\}_2]^+$ en la sal cloruro [J. A. Muir *et al.* (1985) *Acta Crystallogr., Sect. C*, vol. 41, p. 1174], (b) $[AgTe_7]^{3-}$ en la sal $[Et_4N][Ph_4P]_2[AgTe_7]$ [J. M. McConnachie *et al.* (1993) *Inorg. Chem.*, vol. 32, p. 3201] y (c) $[Fe\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ [M. B. Hursthouse *et al.* (1972) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 2100]. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad; código de colores: Au, rojo; Ag, amarillo; Fe, verde; C, gris; P, naranja; Te, azul oscuro; Si, rosa; N, azul claro.

Número de coordinación 2

Los ejemplos de número de coordinación 2 no son frecuentes y están limitados en general a Cu(I), Ag(I), Au(I) y Hg(II), todos iones d^{10}. Los ejemplos incluyen $[CuCl_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Au(CN)_2]^-$, $(R_3P)AuCl$, $[Au(Pr_3)_2]^+$ (R = alquilo o arilo, Figura 19.4a) y $Hg(CN)_2$, en cada uno de los cuales el centro metálico está en un entorno lineal. Sin embargo, en estado sólido, el centro de Cu(I) en $K[Cu(CN)_2]$ tiene coordinación 3 debido a la formación de puentes ciano (*véase*). Los ligandos amido voluminosos, por ejemplo $[N(SiR_3)_2]^-$, están asociados a menudo con números de coordinación *bajos*. Por ejemplo, en $[Fe\{N(SiMePh_2)_2\}_2]$ ($\angle$ N–Fe–N = 169°), los grupos amido estéricamente impedidos obligan a un entorno de coordinación 2 en un centro metálico que normalmente prefiere estar rodeado por un número mayor de ligandos.

Número de coordinación 3

Los complejos con coordinación 3 no son comunes. Normalmente se observan estructuras trigonales-planas y los ejemplos con centros metálicos d^{10} incluyen:

- Cu(I) en $[Cu(CN)_3]^{2-}$ (19.2), $[Cu(CN)_2]^-$ (*véase* más arriba), $[Cu(SPMe_3)_3]^+$;
- Ag(I) en $[AgTe_7]^{3-}$ (Figura 19.4b), $[Ag(PPh_3)_3]^+$;
- Au(I) en $[Au\{PPh(C_6H_{11})_2\}_3]^+$;
- Hg(II) en $[HgI_3]^-$, $[Hg(SPh_3)_3]^-$;
- Pt(0) en $[Pt(PPh_3)_3]$, $[Pt(P^tBu_2H)_3]$.

Se han utilizado ligandos amido estéricamente impedidos para estabilizar complejos que contienen iones metálicos de coordinación 3, por ejemplo $[Fe\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ (Figura 19.4c). En estado sólido, $[Y\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ y $[Sc\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ poseen centros metálicos *piramidal-trigonales* ($\angle$ N–Y–N = 115° y $\angle$ N–Sc–N = 115.5°), es probable que los efectos del empaquetamiento cristalino causen una desviación de la planaridad. El hecho de que en fase gas $[Sc\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ contenga un centro de Sc(III) trigonal-plano suele apoyar esta propuesta.

La química del bloque *p* tiene varios ejemplos de moléculas en forma de T (por ejemplo, ClF_3) en las cuales los pares solitarios estereoquímicamente activos desempeñan un papel crucial. Los complejos de metales del bloque *d* no siguen este comportamiento, aunque las restricciones de los ligandos (por ejemplo, el ángulo de mordedura de un quelato) pueden distorsionar una estructura de coordinación 3, apartándola de la esperada estructura trigonal-plana.

Número de coordinación 4

Los complejos con coordinación 4 son extraordinariamente comunes, siendo la disposición tetraédrica de los átomos dadores la observada con más frecuencia. El tetraedro a veces está «aplanado» y las distorsiones se atribuyen a efectos estéricos o de empaquetamiento cristalino o, en algunos casos, a efectos electrónicos. No se conocen todavía complejos tetraédricos para iones d^3 y para iones d^4 solo se han estabilizado con ligandos amido voluminosos, por ejemplo $[M(NPh_2)_4]$ y $[M\{N(SiMe_3)_2\}_3Cl]$ para M = Hf o Zr. Las especies tetraédricas sencillas incluyen:

- d^0: $[VO_4]^{3-}$, $[CrO_4]^{2-}$, $[MoS_4]^{2-}$, $[WS_4]^{2-}$, $[MnO_4]^-$, $[TcO_4]^-$, RuO_4, OsO_4;
- d^1: $[MnO_4]^{2-}$, $[TcO_4]^{2-}$, $[ReO_4]^{2-}$, $[RuO_4]^-$;
- d^2: $[FeO_4]^{2-}$, $[RuO_4]^{2-}$;
- d^5: $[FeCl_4]^-$, $[MnCl_4]^{2-}$;
- d^6: $[FeCl_4]^{2-}$, $[FeI_4]^{2-}$;
- d^7: $[CoCl_4]^{2-}$;
- d^8: $[NiCl_4]^{2-}$, $[NiBr_4]^{2-}$;
- d^9: $[CuCl_4]^{2-}$ (distorsionado)
- d^{10}: $[ZnCl_4]^{2-}$, $[HgBr_4]^{2-}$, $[CdCl_4]^{2-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[Ni(CO)_4]$.

Las estructuras en estado sólido de aniones aparentemente sencillos pueden, de hecho, ser poliméricas (por ejemplo, la presencia de puentes fluoruro en $[CoF_4]^{2-}$ y $[NiF_4]^{2-}$ conduce a un polímero con centros metálicos octaédricos) o pueden depender del catión (por ejemplo, hay iones discretos $[MnCl_4]^{2-}$ tetraédricos en las sales de Cs^+ y de $[Me_4N]^+$, pero en la sal de Na^+ adopta una estructura polimérica con puentes Mn–Cl–Mn).

Los complejos plano-cuadrados son más raros que los tetraédricos y con frecuencia están asociados a configuraciones d^8 en las que los factores electrónicos favorecen considerablemente

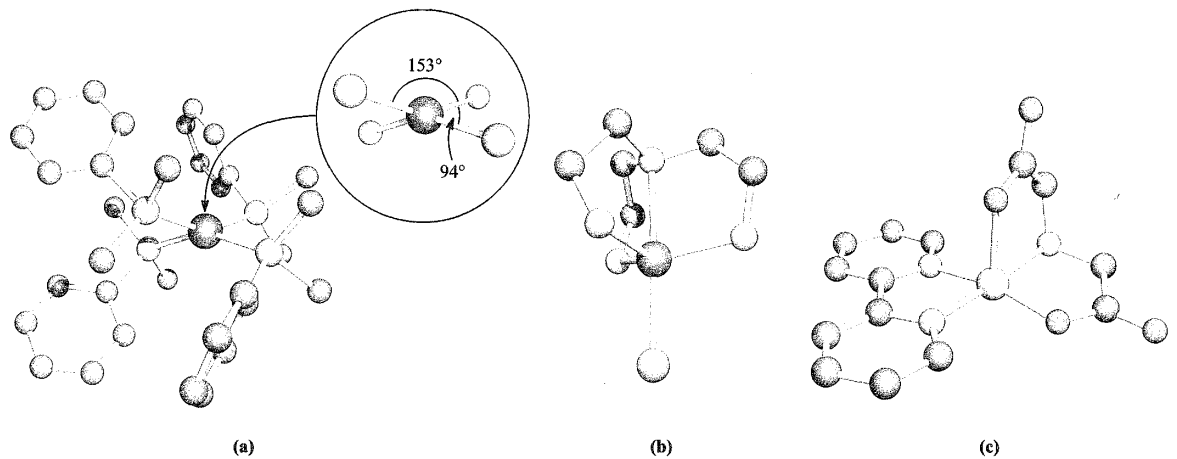


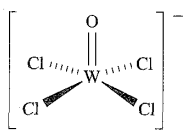
Fig. 19.5 Ejemplos de estructuras con coordinación 4 y 5 (datos de difracción de rayos X): (a) en $[Rh(PMe_2Ph)_4]^+$, el impedimento estérico de los ligandos distorsiona la estructura de la disposición plano-cuadrada esperada para este centro metálico d^8 [J. H. Reibenspies *et al.* (1993) *Acta Crystallogr., Sect. C*, vol. 49, p. 141], (b) $[Zn\{N(CH_2CH_2NH_2)_3\}Cl]^+$ en la sal de $[Ph_4B]^-$ [R. J. Sime *et al.* (1971) *Inorg. Chem.*, vol. 10, p. 537] y (c) $[Cu(bpy)\{NH(CH_2CO_2)_2\}]$, cristalizado como el hexahidrato [R. E. Marsh *et al.* (1995) *Acta Crystallogr., Sect. B*, vol. 51, p. 300]. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad; código de colores: Rh, azul oscuro; P, naranja; Zn, marrón; Cl, verde; N, azul claro; Cu, amarillo; O, rojo; C, gris.

una disposición plano-cuadrada (*véase*), por ejemplo $[PdCl_4]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[AuCl_4]^-$, $[AuBr_4]^-$ $[RhCl(PPh_3)_3]$ y *trans*-$[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$. La clasificación de estructura distorsionada como la de $[Ir(PMePh_2)_4]^+$ y $[Rh(PMe_2Ph)_4]^+$ (Figura 19.5a) puede ser ambigua pero, en este caso, el hecho de que cada ion sea d^8 sugiere que el impedimento estérico causa una desviación de la disposición plano-cuadrada (no de la tetraédrica). El ion $[Co(CN)_4]^{2-}$ es un raro ejemplo de un complejo d^7 plano-cuadrado.

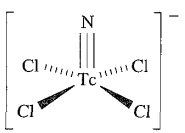
Número de coordinación 5

Las estructuras limitantes para coordinación 5 son la bipirámide trigonal y la pirámide de base cuadrada. En la práctica, muchas estructuras están entre estos dos extremos y ya hemos recalcado que la diferencia de energía entre las estructuras bipiramidal-trigonal y piramidal de base cuadrada es, con frecuencia, pequeña (*véase*). Entre los complejos sencillos con coordinación 5 hay bipiramidales-trigonales $[CdCl_5]^{3-}$, $[HgCl_5]^{3-}$ y $[CuCl_5]^{3-}$ (d^{10}) y una serie de oxo o nitruro complejos con forma de pirámides cuadradas en los cuales el ligando oxo o nitruro ocupa la posición axial:

- d^0: $[NbCl_4(O)]^-$;
- d^1: $[V(aac)_2O)]$, $[WCl_4(O)]^-$ (**19.6**), $[TcCl_4(N)]^-$ (**19.7**), $[TcBr_4(N)]^-$;
- d^2: $[TcCl_4(O)]^-$, $[ReCl_4(O)]^-$.



(19.6)



(19.7)

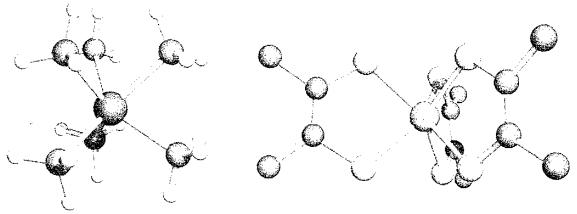
Las fórmulas de algunos complejos pueden sugerir de manera equívoca centros metálicos de «coordinación 5»: por ejemplo, Cs_3CoCl_5 es realmente $Cs_3[CoCl_4]Cl$.

Se encuentran estructuras con coordinación 5 para muchos compuestos con ligandos polidentados amina, fosfina o arsina. Entre ellos son de especial interés los complejos que contienen ligandos trípode (**19.3**) en los que el átomo central es un átomo dador; esto hace que el ligando sea ideal para ocupar una posición axial y las tres ecuatoriales de un complejo bipiramidal-trigonal como en $[CoBr\{N(CH_2CH_2NMe_2)_3\}]^+$, $[Rh(SH)\{P(CH_2CH_2PPh_2)_3\}]$ y $[Zn\{N(CH_2CH_2NH_2)_3\}Cl]^+$ (Figura 19.5b). Por otra parte, las limitaciones conformacionales de los ligandos pueden tener como resultado la preferencia por un complejo piramidal de base cuadrada en estado sólido, por ejemplo $[Cu(bpy)\{NH(CH_2CO_2)_2\}]\cdot 6H_2O$ (Figura 19.5c).

Número de coordinación 6

Durante muchos años después de que Werner probara a partir de estudios estereoquímicos que muchos complejos de cromo y cobalto con coordinación 6 tenían estructuras octaédricas (*véase*), se creyó que no se daba ninguna otra forma de coordinación 6 y una enorme cantidad de datos de estudios por difracción de rayos X parecían corroborar esto. Sin embargo, finalmente se confirmaron los ejemplos de coordinación con forma de prisma trigonal.

La esfera de coordinación octaédrica regular o casi regular se encuentra para todas la configuraciones electrónicas desde d^0 hasta d^{10}, por ejemplo $[TiF_6]^{2-}$ (d^0), $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (d^1), $[V(H_2O)_6]^{3+}$ (d^2), $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (d^3), $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ (d^4), $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (d^5), $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (d^6), $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (d^7), $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (d^8), $[Cu(NO_2)_6]^{4-}$ (d^9) y $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ (d^{10}). Hay distinciones entre lo que más adelante denominaremos com-

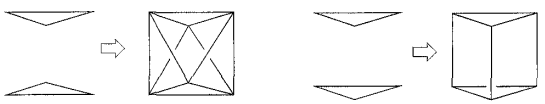


(a) (b)

Fig. 19.6 La estructura prismático-trigonal de (a) $[WMe_6]$ [V. Pfennig *et al.* (1996) *Science*, vol. 271, p. 626] y (b) $[Re(S_2C_2Ph_2)_3]$, solo se muestran los átomos de C *ipso* de cada anillo Ph [R. Eisenberg *et al.* (1966) *Inorg. Chem.*, vol. 5, p. 411]. Los átomos de hidrógeno se han omitido en (b); código de colores: W, rojo; Re, verde; C, gris; S, amarillo; H, blanco.

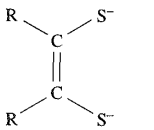
plejos de *bajo espín* y *alto espín* (*véase*): cuando la distinción tenga sentido, los ejemplos dados son complejos de alto espín, pero también se conocen muchos complejos octaédricos de bajo espín, por ejemplo $[Mn(CN)_6]^{3-}$ (d^4), $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (d^5), $[Co(CN)^6]^{3-}$ (d^6). Los complejos octaédricos de iones metálicos d^4 y d^9 suelen estar *distorsionados tetragonalmente*, es decir, están elongados o achatados; éste es un efecto electrónico denominado *distorsión de Jahn-Teller* (*véase*).

Mientras que la inmensa mayoría de los complejos con coordinación 6 que contienen ligandos sencillos son octaédricos, hay un pequeño grupo de complejos con metales d^0 o d^1 en los cuales el centro metálico está en un entorno de prisma trigonal o prisma trigonal distorsionado. El octaedro y el prisma trigonal están estrechamente relacionados y pueden describirse como dos triángulos que están girados (**19.8**) o eclipsados (**19.9**).



(19.8) (19.9)

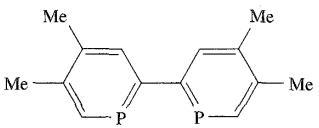
Los complejos $[ReMe_6]$ (d^1), $[TaMe_6]^-$ (d^0) y $[ZrMe_6]^{2-}$ (d^0) contienen centros metálicos de prisma trigonal regular (D_{3h}), mientras que en $[MoMe_6]$ (d^0), $[WMe_6]$ (d^0, Figura 19.6a), $[NbMe_6]^-$ (d^0) y $[TaPh_6]^-$ (d^0) el entorno de coordinación es de prisma trigonal distorsionado (C_{3v}). El rasgo común de los ligandos en estos complejos es que son dadores σ, sin propiedades dadoras π o aceptoras π. En $[Li(TMEDA)]_2[Zr(SC_6H_4\text{-}4\text{-}Me)_6]$ (TMEDA = $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$), el ion $[Zr(SC_6H_4\text{-}4\text{-}Me)_6]^{2-}$ también tiene una estructura de prisma trigonal distorsionado. Aunque los ligandos tiolato son normalmente ligandos dadores π débiles, se ha sugerido que las interacciones catión-anión en $[Li(TMEDA)]_2[Zr(SC_6H_4\text{-}4\text{-}Me)_6]$ cristalino tienen como resultado que los ligandos RS^- se comporten solo como dadores σ. Otro grupo relacionado de complejos metálicos d^0, d^1 o d^2 prismático-trigonales contienen los ligandos ditiolato **19.10** e incluyen $[Mo(S_2C_2H_2)_3]$ y $[Re(S_2C_2Ph_2)_3]$ (Figura 19.6b). Volveremos a los ligandos dadores σ y dadores π en la Sección 20.4 y a la cuestión de complejos octaédricos frente a prismático-trigonales en el Cuadro 20.5.



por ejemplo R = H, Ph

(19.10)

Los complejos $[WL_3]$, $[TiL_3]^{2-}$, $[ZrL_3]^{2-}$ y $[HfL_3]^{2-}$ (L es **19.11**) también poseen estructuras prismático-trigonales. Para un prisma trigonal regular, el ángulo α en **19.12** es 0° y esto se observa para $[TiL_3]^{2-}$ y $[HfL_3]^{2-}$. En $[ZrL_3]^{2-}$, $\alpha = 3°$ y en $[WL_3]$, $\alpha = 15°$. Formalmente, $[WL_3]$ contiene W(0) y es un complejo d^6, mientras que $[ML_3]^{2-}$ (M = Ti, Zr, Hf) contiene el metal en un estado de oxidación −2. Sin embargo, los resultados teóricos para $[WL_3]$ indican que la carga negativa se transfiere a los ligandos. En el caso extremo, los ligandos pueden ser formulados como L^{2-} y el metal como un centro d^0.[†]



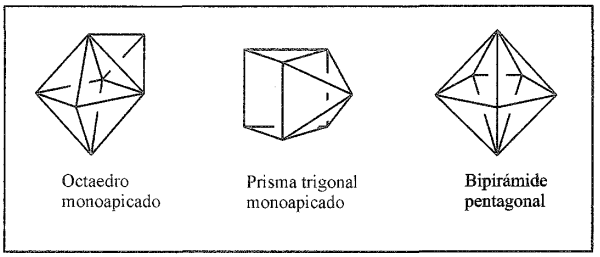
(19.11)

(19.12)

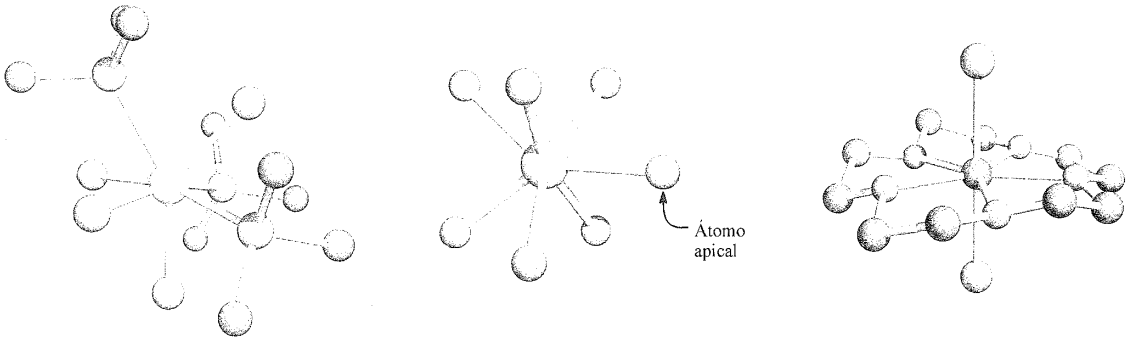
Número de coordinación 7

Los números de coordinación elevados (≥ 7) se observan con más frecuencia en iones de los primeros metales de la segunda y tercera filas del bloque *d* y para los lantánidos y actínidos, es decir, $r_{catión}$ debe ser relativamente grande (*véase*). La Figura 19.7a muestra la disposición de los átomos dadores para las tres estructuras ideales de coordinación 7; en el prisma trigonal apicado, el nuevo vértice está en una de las caras cuadradas del prisma. En realidad, hay mucha distorsión respecto a estas estructuras ideales y esto se pone claramente de manifiesto en el ejemplo del complejo octaédrico apicado mostrado en la Figura 19.7b. Los aniones en $[Li(OEt_2)]^+[MoMe_7]^-$ y $[Li(OEt_2)]^+[WMe_7]^-$ son ejemplos adicionales de estructuras octaédricas apicadas. El problema en la bibliografía química es que las distorsiones pueden llevar a ambigüedad en el modo en que se describe una estructura determinada. Entre los haluros y pseudohaluros metálicos binarios, las estructuras de coordinación 7 están ilustradas por los iones bipiramidal-pentagonales $[V(CN_7)]^{4-}$ (d^2) y $[NbF_7]^{3-}$ (d^1). En la sal de amonio, $[ZrF_7]^{3-}$ (d^0) es bipiramidal-pentagonal, pero en la sal de guanidinio tiene una estructura prismática-trigonal monoapicada (Figura 19.7c). Más ejemplos de complejos prismático-trigonales monoapicados son $[NbF_7]^{2-}$ y $[TaF_7]^{2-}$ (d^0). Los complejos de coordinación 7

[†] Para una discusión detallada, *véase*: P. Rosa, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey and P. Le Floch (2000) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 39, p. 1823 y referencias en este artículo.



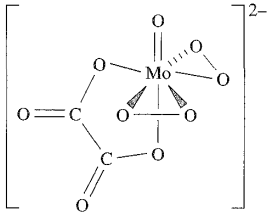
(a)



(b) (c) (d)

(a) Esferas de coordinación definidas por los átomos dadores en estructuras ideales de coordinación 7. Ejemplos de complejos con coordinación 7 (datos de difracción de rayos X): (b) estructura octaédrica apicada de $[TaCl_4(PMe_3)_3]$ [F. A. Cotton *et al.* (1984) *Inorg. Chem.*, vol. 23, p. 4046], (c) el ion $[ZrF_7]^{3-}$ prismático-trigonal apicado en la sal de guanidinio [A. V. Gerasimenko *et al.* (1985) *Koord. Khim.*, vol. 11, p. 566] y (d) el catión bipiramidal-pentagonal de $[ScCl_2(15\text{-corona-}5)]_2[CuCl_4]$ en el que el éter corona ocupa el plano ecuatorial [N. R. Strel'tsova *et al.* (1992) *Zh. Neorg. Khim.*, vol. 37, p. 1822]. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad; código de colores: Ta, plata; Cl, verde; P, naranja; Zr, amarillo; F, verde; Sc, marrón; C, gris; O, rojo.

con ligandos oxo pueden favorecer estructuras bipiramidal-pentagonales en las que el grupo oxo está en posición axial, por ejemplo $[Nb(O)(ox)_3]^{3-}$, $[Nb(O)(H_2O)_2(ox)_2]^-$ y $[Mo(O)(O_2)_2(ox)]^{2-}$ (todos d^0). En este último ejemplo, hay dos ligandos peroxo, cada uno de ellos en un modo η^2 (**19.13**). Los ligandos macrocíclicos que contienen cinco átomos dadores (por ejemplo, 15-corona-5) pueden imponer que la geometría de coordinación sea bipiramidal-pentagonal, como se muestra en la Figura 19.7d.



(**19.13**)

Número de coordinación 8

Al ir aumentando el número de vértices de un poliedro, lo hace también el número de estructuras posibles (Figura 19.8a). Probablemente, el poliedro de ocho vértices más conocido es el cubo, (**19.14**), pero apenas se observa como disposición de los átomos dadores en un complejo. Los pocos ejemplos que existen incluyen los aniones de los complejos actínidos $Na_3[PaF_8]$, $Na_3[UF_8]$ y $[Et_4N]_4[U(NCS\text{-}N)_8]$. El impedimento estérico entre ligandos puede reducirse convirtiendo una disposición cúbica en otra antiprismática cuadrada, es decir, pasar de **19.14** a **19.15**.

(**19.14**) (**19.15**)

Entornos de coordinación de antiprisma cuadrado se encuentran en $[Zr(acac)_4]$ (d^0) y en los aniones de las sales $Na_3[TaF_8]$ (d^0), $K_2[ReF_8]$ (d^1) y $K_2[H_3NCH_2CH_2NH_3][Nb(ox)_4]$ (d^1) (Figura 19.8b). Es importante especificar el contraion ya que la diferencia de energía entre estructuras de coordinación 8 suele ser pequeña, con el resultado de que la preferencia entre dos estructuras puede verse alterada por fuerzas de empaquetamiento del cristal en dos sales diferentes. Los ejemplos se ven en una serie de sales de $[Mo(CN)_8]^{3-}$, $[W(CN)_8]^{3-}$, $[Mo(CN)_8]^{4-}$ o $[W(CN)_8]^{4-}$ que poseen estructuras de antiprisma cuadrado o

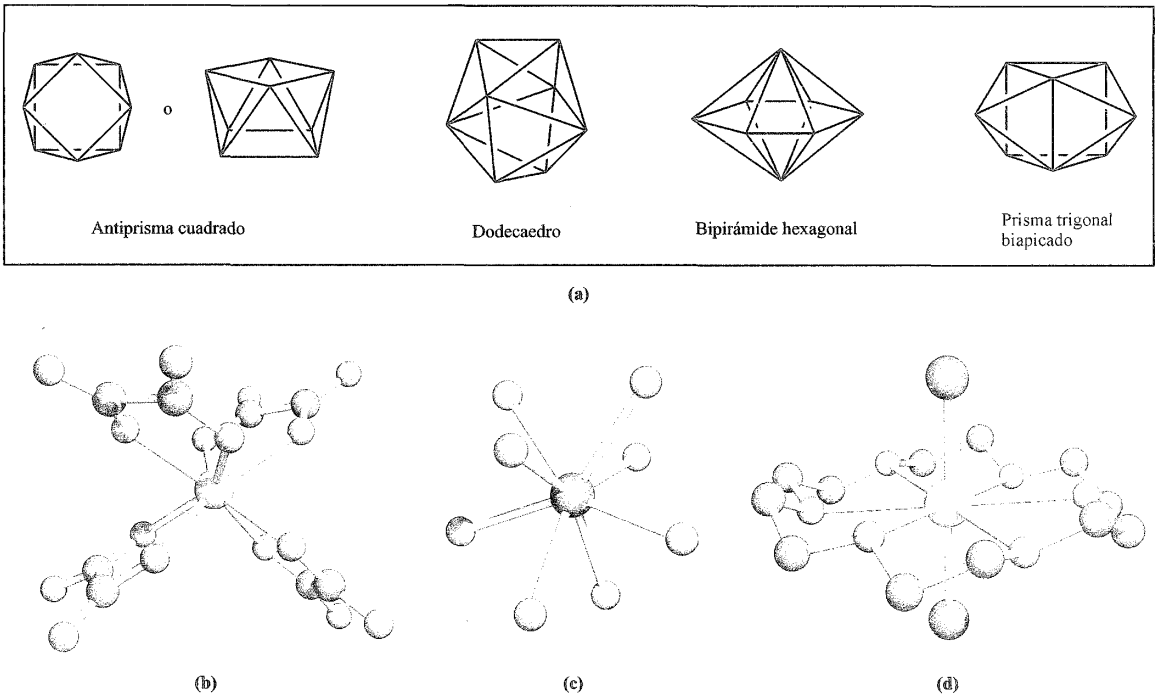


Fig. 19.8 (a) Esferas de coordinación definidas por los átomos dadores en estructuras ideales de coordinación 8; el dibujo de la izquierda para el antiprisma cuadrado recalca que las dos caras cuadradas están giradas. Ejemplos de complejos de coordinación 8 (difracción de rayos X): (b) estructura antiprismática cuadrada de $[Nb(ox)_4]^{4-}$ en la sal $K_2[H_3NCH_2CH_2NH_3][Nb(ox)_4] \cdot 4H_2O$ [F. A. Cotton *et al.* (1987) *Inorg. Chem.*, vol. 26, p. 2889], (c) el ion dodecaédrico $[Y(H_2O)_8]^{3+}$ en la sal $[Y(H_2O)_8]Cl_3 \cdot$(15-corona-5) [R. D. Rogers *et al.* (1986) *Inorg. Chim. Acta*, vol. 116, p. 171] y (d) $[CdBr_2$(18-corona-6)] con el ligando macrocíclico ocupando el plano ecuatorial de una bipirámide hexagonal [A. Hazell (1988) *Acta Crystallogr., Sect. C.*, vol. 44, p. 88]. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad; código de colores: Nb, amarillo; O, rojo; Y, marrón; Cd, plata; C, gris; Br, marrón.

dodecaédricas, dependiendo del catión. Ejemplos adicionales de complejos dodecaédricos incluyen $[Y(H_2O)_8]^{3+}$ (Figura 19.8c) y varios complejos con ligandos bidentadas: $[Mo(O_2)_4]^{2-}$ (d^0), $[Ti(NO_3)_4]$ (d^0), $[Cr(O_2)_4]^{3-}$ (d^1), $[Mn(NO_3)_4]^{2-}$ (d^5) y $[Fe(NO_3)_4]^{-}$ (d^5).

La bipirámide hexagonal es un entorno de coordinación raro, pero puede estar favorecido en complejos que contienen un ligando macrocíclico hexadentado, por ejemplo $[CdBr_2$(18-corona-6)], Figura 19.8d. Un prisma trigonal biapicado es otra opción para coordinación 8, pero rara vez se observa, por ejemplo en $[ZrF_8]^{4-}$ (d^0) y $[La(acac)_3(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (d^0).

Número de coordinación 9

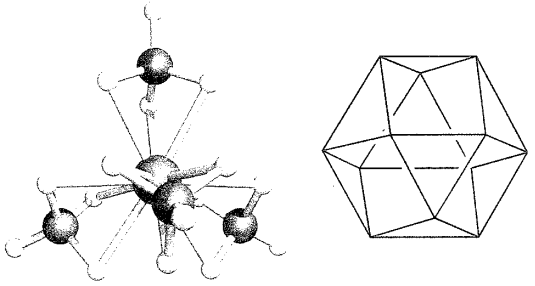
Los aniones $[ReH_9]^{2-}$ y $[TcH_9]^{2-}$ (ambos d^0) proporcionan ejemplos de especies con coordinación 9 en las cuales el centro metálico está en un entorno de prisma trigonal triapicado (*véase*). El número de coordinación 9 está asociado con más frecuencia al itrio, lantano y los elementos del bloque *f*. El prisma trigonal triapicado es la única disposición *regular* de átomos dadores observada hasta ahora, por ejemplo en $[Sc(H_2O)_9]^{3+}$, $[Y(H_2O)_9]^{3+}$ y $[La(H_2O)_9]^{3+}$.

Números de coordinación de 10 y mayores

Siempre resulta peligroso sacar conclusiones basándose en la no existencia de tipos de estructura pero, por los datos de los que se dispone actualmente, parece que una coordinación de $\geqslant 10$ está generalmente limitada a los iones metálicos del bloque *f* (*véase*). Los complejos que contienen $[BH_4]^-$ y ligandos relacionados son una excepción, por ejemplo en $[Hf(BH_4)_4]$ y $[Zr(MeBH_3)_4]$ los ligandos son tridentados (*véase*) y los centros metálicos tienen coordinación 12. La Figura 19.9 muestra la estructura de $[Hf(BH_4)_4]$ y la disposición cubo-octaédrica de los 12 átomos de hidrógeno alrededor del centro metálico. El mismo entorno de coordinación se encuentra en $[Zr(MeBH_3)_4]$.

19.8 Isomería en complejos metálicos del bloque *d*

Hasta ahora, en este libro no hemos mencionado muy a menudo la isomería y la mayor parte de las referencias han sido a isóme-



(a) (b)

Fig. 19.9 (a) Estructura de $[Hf(BH_4)_4]$ determinada por difracción de neutrones a baja temperatura [R. W. Broach *et al.* (1983) *Inorg. Chem.*, vol. 22, p. 1081]. Código de colores: Hf, rojo; B, azul; H, blanco. (b) Esfera de coordinación cubo-octaédrica de 12 vértices del centro de Hf(IV) en $[Hf(BH_4)_4]$.

ros *trans* y *cis*, por ejemplo *trans*-$[CaI_2(THF)_4]$ (Sección 11.5) y los isómeros *trans* y *cis* de N_2F_2 (Sección 14.7). Estos son *isómeros geométricos* y no se va a ampliar aquí el estudio previo de este tema (*véase*).

Ejercicios de autoevaluación

Todas las respuestas pueden encontrarse leyendo la Sección 1.20.

1. Dibujar posibles estructuras para los complejos plano-cuadrados $[PtBr_2(py)_2]$ y $[PtCl_3(PEt_3)]^-$ y dar los nombres para distinguir entre los isómeros que se hayan dibujado.
2. En $[Ru(CO)_4(PPh_3)]$, el centro de Ru está en un entorno bipiramidal trigonal. Dibujar la estructura de los posibles isómeros y dar nombres para distinguir entre ellos.
3. Dibujar las estructuras y nombrar los isómeros de $[CrCl_2(NH_3)_4]^+$ octaédrico.
4. $[RhCl_3(H_2O)_3]$ octaédrico tiene dos isómeros. Dibujar las estructuras y darles nombres que las distingan.

En esta sección, nos ocuparemos de otros tipos de isomería exhibida por los complejos metálicos del bloque *d* y utilizaremos una clasificación que nos lleva de nuevo al trabajo de Werner (Figura 19.10).

Isomería estructural: isómeros de ionización

Los *isómeros de ionización* resultan del intercambio de un ligando aniónico de la primera esfera de coordinación con un anión de fuera de la esfera de coordinación.

Ejemplos de isómeros de ionización son $[Co(NH_3)_5Br][SO_4]$, violeta (preparado por el Esquema de reacción 19.6) y $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br$, rojo (preparado por la Secuencia de reacción 19.7). Estos isómeros pueden distinguirse fácilmente por ensayos cualitativos adecuados para sulfato o bromuro *iónico*,

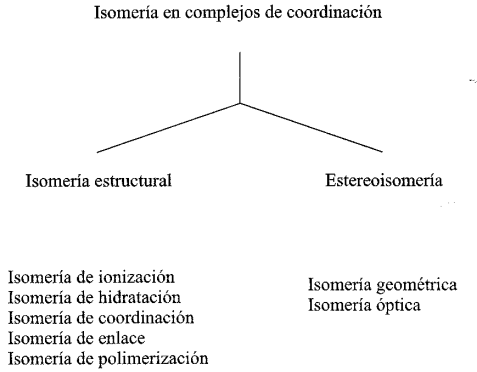


Fig. 19.10 Clasificación de los tipos de isomería en complejos metálicos.

respectivamente. Los isómeros se distinguen también con facilidad por espectroscopía IR; los iones sulfato libres y coordinados dan lugar a una o tres vibraciones de tensión S–O, respectivamente.

$$\begin{array}{l} CoBr_2 \xrightarrow{[NH_4]Br,\ NH_3,\ O_2} [Co(NH_3)_5(H_2O)]Br_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow \Delta \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad [Co(NH_3)_5Br]Br_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow Ag_2SO_4 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad [Co(NH_3)_5Br][SO_4] \end{array} \qquad (19.6)$$

$$\begin{array}{l} [Co(NH_3)_5Br]Br_2 \xrightarrow{H_2SO_4\ conc} [Co(NH_3)_5(SO_4)][HSO_4] \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow BaBr_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad [Co(NH_3)_5(SO_4)]Br \end{array} \qquad (19.7)$$

Isomería estructural: isómeros de hidratación

Los *isómeros de hidratación* resultan del intercambio de H_2O y otro ligando entre la primera esfera de coordinación y los ligandos de fuera.

El ejemplo clásico de isomería de hidratación es el del compuesto de fórmula $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Los cristales verdes de cloruro de cromo(III) formados a partir de una disolución caliente obtenida por reducción de óxido de cromo(VI) con ácido clorhídrico concentrado son $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Cuando éste se disuelve en agua, los iones cloruro del complejo son reemplazados lentamente por el agua para dar $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$, verde azulado y finalmente $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, violeta. Los complejos pueden distinguirse por precipitación del ion cloruro *libre* con nitrato de plata acuoso.

Isomería estructural: isomería de coordinación

Los *isómeros de coordinación* son posibles solo para sales en las cuales tanto el catión como el anión son iones complejos; los isómeros se originan por el intercambio de ligandos entre los dos centros metálicos.

Ejemplos de isómeros de coordinación son:

- $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6$ y $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$;
- $[Co(NH_3)_6][NO_2)_6]$ y $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$;
- $[Pt^{II}(NH_3)_4][Pt^{IV}Cl_6]$ y $[Pt^{IV}(NH_3)_4Cl_2][Pt^{II}Cl_4]$.

Isomería estructural: isomería de enlace

Los *isómeros de enlace* pueden originarse cuando uno o más de los ligandos pueden coordinarse al ion metálico de más de una forma, por ejemplo en $[SCN]^-$ (**19.16**) los átomos de N y S son ambos dadores potenciales.

$$\left[S{=}C{=}N\right]^- \qquad (19.16)$$

Así, el complejo $[Co(NH_3)_5(NCS)]^{2+}$ tiene dos isómeros que se distinguen utilizando la siguiente nomenclatura:

- en $[Co(NH_3)_5(NCS\text{-}N)]^{2+}$, el ligando isocianato se coordina a través del átomo dador de nitrógeno;
- en $[Co(NH_3)_5(NCS\text{-}S)]^{2+}$, el ligando tiocianato está unido al centro metálico a través del átomo de azufre.

El Esquema 19.8 muestra cómo pueden prepararse los isómeros de enlace de $[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$.

$$\begin{array}{ccc} [Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 & \xrightarrow{NH_3\,(aq)\ diluido} & [Co(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3 \\ \downarrow NaNO_2 & & \downarrow NaNO_2,\ HCl\ conc \\ [Co(NH_3)_5(NO_2\text{-}O)]Cl_2 & \underset{UV}{\overset{\text{1 HCl caliente o espontáneamente}}{\rightleftharpoons}} & [Co(NH_3)_5(NO_2\text{-}N)]Cl_2 \end{array} \qquad (19.8)$$

En este ejemplo, los complejos $[Co(NH_3)_5(NO_2\text{-}O)]^{2+}$ y $[Co(NH_3)_5(NO_2\text{-}N)]^{2+}$ pueden distinguirse por espectroscopía IR. Para el ligando unido por *O* (nitrito), se observan bandas de absorción características a 1065 y 1470 cm^{-1}, mientras que para el ligando unido por *N* (nitro), los correspondientes números de onda vibracionales son 1310 y 1430 cm^{-1}.

Isomería estructural: isomería de polimerización

Isomería de «polimerización» no es un término muy afortunado ya que en realidad no estamos tratando con estructuras poliméricas.

Los *isómeros de polimerización* denotan complejos que tienen la misma fórmula empírica pero diferente peso molecular.

Ejemplos de isómeros de polimerización son:

- $[PtCl_2(NH_3)_2]$ y $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$;
- $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ y $[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$.

Estereoisomería: isómeros geométricos

La manera más inequívoca de confirmar la diferencia entre los isómeros *cis* y *trans* de un complejo plano-cuadrado o los isómeros *mer* y *fac* de un complejo octaédrico, es la determinación estructural utilizando difracción de rayos X de un monocristal. La espectroscopía vibracional (cuyas aplicaciones se introdujeron en la Sección 3.7) también puede ser de ayuda. Por ejemplo, la Figura 19.11 ilustra que la tensión asimétrica para la unidad $PtCl_2$ en $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ es activa en IR para ambos isómeros, *trans* y *cis* pero la tensión simétrica es activa en IR solo para el isómero *cis*. En complejos plano-cuadrados que contienen ligandos fosfina, el espectro ^{31}P-RMN puede ser especialmente diagnóstico como se ilustra en el Cuadro 19.1.

La existencia de iones o moléculas en estructuras diferentes (por ejemplo, $[Ni(CN)_5]^{3-}$ bipiramidal-trigonal y piramidal de base cuadrada) es simplemente un caso particular de isomería geométrica. En el caso, por ejemplo, de $[NiBr_2(PBzPh_2)_2]$ (Bz = bencilo) tetraédrico y plano-cuadrado, las dos formas pueden distinguirse por el hecho de que exhiben diferentes propiedades magnéticas como veremos en la Sección 20.8. Para complicar el asunto, $[NiBr_2(PBzPh_2)_2]$ plano-cuadrado puede existir como isómero *trans* o *cis*.

Estereoisomería: isómeros ópticos

La *isomería óptica* está relacionada con la *quiralidad* y algunos términos importantes relativos a los complejos quirales se definen en el Cuadro 19.2. El caso más sencillo de isomería óptica entre los complejos del bloque *d* supone un ion metálico rodeado por tres ligandos bidentados, por ejemplo $[Cr(acac)_3]$ o $[Co(en)_3]^{3+}$ (Figuras 3.16b y 19.12). Estos son ejemplos de *complejos tris-quelato*. Los pares de enantiómeros como Δ- y Λ-$[Cr(acac)_3]$ o Δ- y Λ-$[Co(en)_3]Cl_3$ se diferencian solo en su efecto sobre la luz polarizada. Sin embargo, para complejos iónicos como $[Co(en)_3]^{3+}$, existe la posibilidad de formar sales con un contraion A^- quiral. Estas sales tienen ahora dos tipos diferentes de quiralidad: la quiralidad Δ- o Λ- del centro metálico y la quiralidad (+) o (−) del anión. Son posibles cuatro combinaciones, de las cuales el par {Δ-(+)} y {Λ-(−)} es enantiomérico como lo es el par {Δ-(−)} y {Λ-(+)}. Sin embargo, para una quiralidad determinada del anión, el par de sales {Δ-(−)} y {Λ-(−)} son diastereoisómeros o diasterómeros (*véase*), pueden diferenciarse en el empaquetamiento de los iones en estado sólido y pueden separarse a menudo por cristalización fraccionada.

Los complejos octaédricos bis-quelato, tales como $[Co(en)_2Cl_2]^+$, existen como isómeros *cis* y *trans* según la disposición de los ligandos cloro. Además, el isómero *cis* (pero no

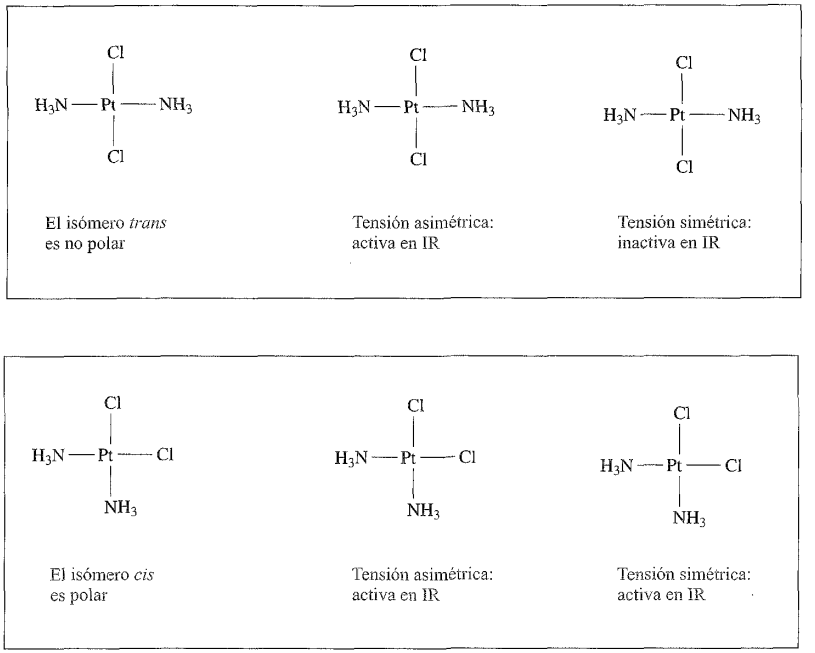


Fig. 19.11 Los isómeros *trans* y *cis* del complejo plano-cuadrado $[PtCl_2(NH_3)_2]$ pueden distinguirse por espectroscopía IR. La regla de selección para una vibración activa en IR es que debe conducir a un *cambio en el momento dipolar molecular* (*véase*).

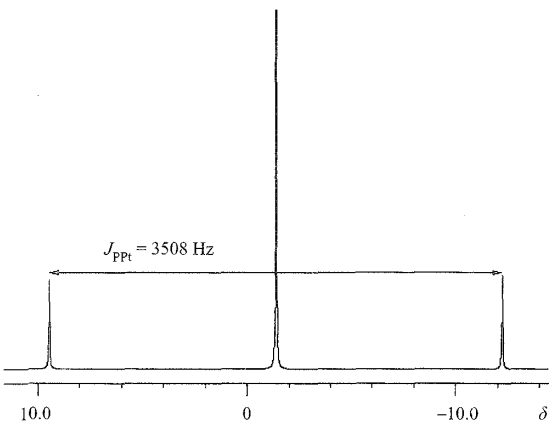
FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 19.1 Isómeros *trans* y *cis* de complejos plano-cuadrados: investigación por espectroscopía de RMN

En la **Sección 2.11** se describió cómo pueden originarse los *picos satélite* en algunos espectros de RMN. En complejos de platino(II) plano-cuadrados que contienen dos ligandos fosfina (PR_3), el espectro ^{31}P-RMN del complejo proporciona información valiosa sobre la disposición *cis* o *trans* de los ligandos. El isótopo ^{195}Pt ($I = \frac{1}{2}$) constituye el 33.8% del platino natural. En el espectro ^{31}P-RMN de un complejo como $[PtCl_2(PPh_3)_2]$, hay un acoplamiento espín-espín entre los núcleos ^{31}P y ^{195}Pt que origina los picos satélite.

Si los ligandos PR_3 están en *trans*, el valor de $J_{PPt} \approx$ 2000-2500 Hz pero si los ligandos están en *cis* la constante de acoplamiento es mucho mayor, $\approx$3000-3500 Hz. Aunque los valores varían algo, la comparación de los espectros ^{31}P-RMN de los isómeros *cis* y *trans* de un complejo determinado permite asignar los isómeros. Por ejemplo, para *cis* y *trans* $[PtCl_2(P^nBu_3)_2]$, los valores de J_{PPt} son 3508 y 2380 Hz, respectivamente; la figura de la derecha muestra el espectro ^{31}P-RMN del *cis*-$[PtCl_2(P^nBu_3)_2]$ a 162 MHz simulado utilizando datos experimentales; (la referencia de desplazamiento químico es H_3PO_4 acuoso al 85%).

Un información diagnóstica análoga puede obtenerse por espectroscopía de RMN para complejos plano-cuadrados que contienen centros metálicos con isótopos de espín activo. Por ejemplo, el rodio es *monotópico* (es decir, 100% de un isótopo) y ^{103}Rh tiene $I = \frac{1}{2}$. En complejos plano-cuadrados de rodio(I) que contienen dos ligandos fosfina, los valores de $J_{PRh} \approx$160-190 Hz para una disposición *cis* y $\approx$70-90 Hz para una disposición *trans*. Así, el espectro ^{31}P-RMN de un complejo del tipo $[RhCl(PR_3)_2L]$ (L = ligando neutro) exhibe un *doblete* con una constante de acoplamiento característica de un isómero en particular.



FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 19.2 Definiciones y notación para los complejos quirales

La quiralidad se introdujo en la **Sección 3.8** y el **Cuadro 3.2**. Aquí, ampliamos esa introducción y recogemos algunos términos que se encuentran con frecuencia al estudiar complejos ópticamente activos.

Enantiómeros son un par de estereoisómeros que no son imágenes superponibles.

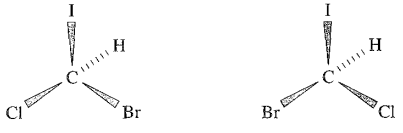
Diastereoisómeros o diasterómeros son estereoisómeros que no son enantiómeros.

Prefijos (+) y (−): la rotación específica (*véase* **Sección 3.8**) de los enantiómeros es igual y opuesta y un modo útil de distinguir los enantiómeros es denotar el *signo* de $[\alpha]_D$. De esta manera, si dos enantiómeros de un compuesto A tienen valores de $[\alpha]_D$ $+12°$ y $-12°$, se denotan como (+)-A y (−)-A.

Prefijos *d* y *l*: a veces (+) y (−) se denotan por *dextro* y *levo* (derivados del latín para derecha e izquierda) y se refieren a la rotación del plano de luz polarizada plana hacia la derecha y hacia la izquierda, respectivamente; normalmente se utilizan las abreviaturas *d* y *l* para *dextro* y *levo*.

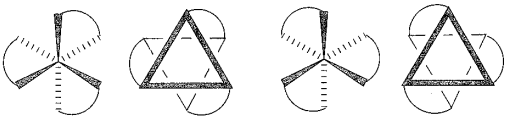
La notación +/− o *d*/*l* no es un descriptor directo de la *configuración absoluta* de un enantiómero (la disposición de los sustituyentes o ligandos), para la cual se utilizan los siguientes prefijos.

Prefijos *R* y *S*: el convenio para marcar átomos de carbono quirales (tetraédricos con cuatro grupos diferentes unidos) utiliza la notación Cahn-Ingold-Prelog (CIP). A los cuatro grupos unidos al carbono quiral se les da una prioridad según el número atómico de los átomos unidos, asignando la prioridad más alta al número atómico más elevado y, a continuación, se mira la molécula hacia el vector C–X donde X tiene la prioridad más baja. La notación *R* y *S* para los enantiómeros se refiere a la secuencia de prioridad de los átomos, de mayor a menor, en el sentido horario (*rectus*) o antihorario (*sinister*). Ejemplo: CHClBrI, visto hacia el enlace C–H:



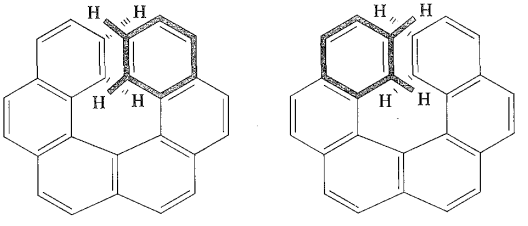
Esta notación se utiliza para ligandos orgánicos quirales y también para complejos tetraédricos.

Prefijos Δ y Λ: los enantiómeros de complejos octaédricos que contienen tres ligandos bidentados equivalentes (complejos trisquelato) están entre los que se distinguen utilizando los prefijos Δ (delta) y Λ (lambda). El octaedro se mira según un eje de orden tres y los quelatos se definen entonces como una hélice hacia la derecha o hacia la izquierda. El enantiómero con sentido hacia la derecha se denota por Δ y el de sentido hacia la izquierda, por Λ.



Prefijos δ y λ: la situación con los ligandos quelantes con frecuencia es más complicada de lo que sugiere el párrafo anterior. Consideremos la formación de un quelato de 1,2-diaminoetano con un centro metálico. El anillo de 5 miembros así formado no es plano sino que adopta una conformación de sobre. Esto se ve más fácilmente con una proyección de Newman según el enlace C–C del ligando; son posibles dos enantiómeros y se distinguen con los prefijos δ y λ.

Descriptores *P* y *M*: una estructura helicoidal o en forma de tornillo (por ejemplo, S_n tiene una cadena helicoidal) puede tener sentido hacia la derecha o hacia la izquierda y se denota por *P* («plus») o *M* («minus»), respectivamente. Esto se ilustra con (*P*)- y (*M*)-hexaheliceno:



Para información detallada, véase:

IUPAC: *Nomenclature of Inorganic Chemistry* (*Recommendations 1990*), ed. G. J. Leigh, Blackwell Scientific Publications, Oxford, p. 182.

Terminología básica de estereoquímica: *IUPAC Recommendations 1996* (1996) *Pure and Applied Chemistry*, vol. 68, p. 2193.

A. von Zelewsky (1996) *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley, Chichester.

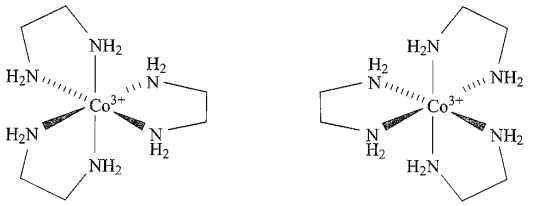
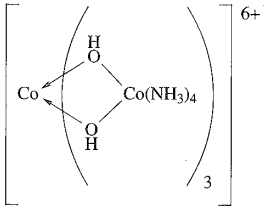


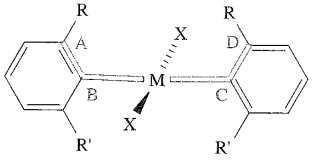
Fig. 19.12 El complejo octaédrico $[Co(en)_3]^{3+}$ contiene tres ligandos bidentados y por lo tanto posee isómeros ópticos, es decir, los isómeros no son imágenes superponibles el uno del otro.

el *trans*) posee isómeros ópticos. El primer complejo estrictamente inorgánico que se *resolvió* en sus isómeros ópticos fue $[CoL_3]^{6+}$ (**19.17**) en el cual cada ligando L^+ es el complejo $[Co(NH_3)_4(OH)_2]^+$ que forma un quelato a través de los dos átomos dadores *O*.



(19.17)

La quiralidad no está asociada normalmente con los complejos plano-cuadrados pero hay algunos casos especiales en los que la quiralidad se introduce como resultado, por ejemplo, de interacciones estéricas entre dos ligandos. En **19.18**, las repulsiones estéricas entre los dos grupos R pueden provocar que los sustituyentes aromáticos giren de tal manera que el plano de cada anillo C_6 ya no sea perpendicular al plano que define el entorno plano-cuadrado alrededor de M. Dicho giro está definido por el ángulo de torsión A–B–C–D y hace que la molécula sea quiral. La quiralidad puede reconocerse en términos de un sentido hacia la derecha o hacia la izquierda, como en una hélice, y pueden utilizarse los términos *P* y *M* (*véase*) para distinguir moléculas quirales relacionadas. Si, en **19.18**, la prioridad de Cahn-Ingold-Prelog de R es mayor que la de R′ (por ejemplo, R = Me, R′ = H) entonces un ángulo de torsión positivo corresponde a quiralidad *P*. Un ejemplo es *trans*-$[PdCl_2(2\text{-Mepy})_2]$ (2-Mepy = 2-metilpiridina) para el cual se muestra el isómero *P* en la Figura 19.13.



(19.18)

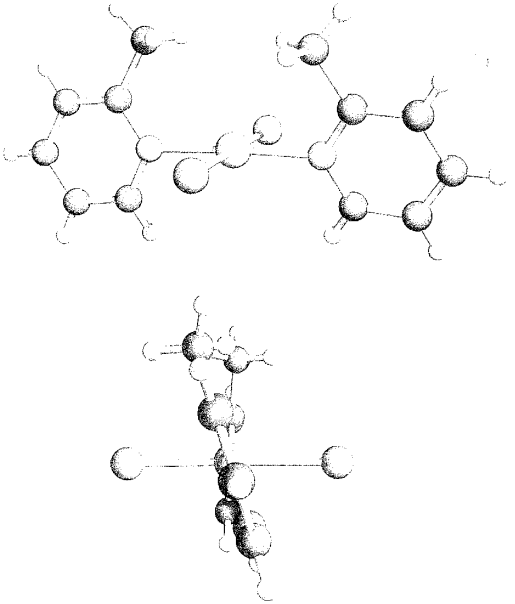


Fig. 19.13 Dos vistas de la estructura (difracción de rayos X) del *trans*-$[PdCl_2(2\text{-Mepy})_2]$ (2-Mepy = 2-metilpiridina) que muestran el entorno plano-cuadrado del centro de Pd(II) y el giro de los ligandos 2-metilpiridina. El ángulo de torsión entre los anillos es 18.6° [M. C. Biagini (1999) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 1575]. Código de colores: Pd, amarillo; N, azul; Cl, verde; C, gris; H, blanco.

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ❑ metal del bloque *d*
- ❑ elemento de transición
- ❑ metal del grupo del platino
- ❑ principio de electroneutralidad
- ❑ modelo de Kepert
- ❑ ligando trípode
- ❑ isomería estructural
- ❑ estereoisomería
- ❑ isomería de ionización
- ❑ isomería de hidratación
- ❑ isomería de enlace
- ❑ isomería de polimerización
- ❑ isomería geométrica
- ❑ isomería óptica

Bibliografía adicional

M. C. Biagini, M. Ferrari, M. Lanfranchi, L. Marchiò and M. A. Pellinghelli (1999) *Journal of the Chemical Society, Dalton Transac-*

tions, p. 1575 – Artículo que ilustra la quiralidad de los complejos plano-cuadrados.

B. W. Clare and D. L. Kepert (1994) «Números de coordinación y geometría» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 2, p. 795 – Revisión organizada por números de coordinación (del 5 al 12) con muchos ejemplos.

M. Gerloch and E. C. Constable (1994) *Transition Metal Chemistry: The Valence Shell in d-Block Chemistry,* VCH, Weinheim – Un libro de introducción y muy fácil de leer.

J. M. Harrowfield and S. B. Wild (1987) *Comprehensive Coordination Chemistry*, eds G. Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. McCleverty, Pergamon, Oxford, vol. 1, Capítulo 5 – Una excelente perspectiva general: «Isomería en la química de coordinación».

C. E. Housecroft (1999) *The Heavier d-Block Metals: Aspects of Inorganic and Coordination Chemistry,* Oxford University Press, Oxford – Un libro de texto reducido que destaca las diferencias entre los metales de la primera fila del bloque *d* y los más pesados.

J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter (1993) *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th edn, Harper Collins, New York – El Capítulo 12 proporciona una buena descripción de los números de coordinación y geometría.

J. A. McCleverty (1999) *Chemistry of the First-row Transition Metals*, Oxford University Press, Oxford – Una valiosa introducción a los metales y compuestos sólidos, especies en disolución, especies con alto y bajo estado de oxidación y bioquímica de los metales de transición.

D. Venkataraman, Y. Du, S. R. Wilson, K. A. Hirsch, P. Zhang and J. S. Moore, (1997) *Journal of Chemical Education*, vol. 74, p. 915 – Artículo titulado: «Tabla de la geometría de coordinación de los elementos del bloque *d* y sus iones».

M. J. Winter (1994) *d-Block Chemistry*, Oxford University Press, Oxford – Texto de introducción que trata de las bases de los metales del bloque *d*.

Problemas

Abreviaturas de los ligandos: *véase*

19.1 Comentar (a) la observación de estados de oxidación variables entre los elementos de los bloques *s* y *p* y (b) la afirmación de que «los estados de oxidación variables son un rasgo característico de cualquier metal del bloque *d*».

19.2 (a) Escribir, por orden, los metales que componen la primera fila del bloque *d* y dar la configuración electrónica de valencia en el estado fundamental para cada elemento. (b) ¿Qué tríadas de metales forman los grupos 4, 8 y 11? (c) ¿Qué metales se conocen colectivamente como metales del grupo del platino?

19.3 Comentar los datos de potenciales de reducción de la Tabla 19.1.

19.4 Consultando las secciones anteriores del libro relevantes, dar una breve explicación de la formación de hidruros, boruros, carburos y nitruros de los metales del bloque *d*.

19.5 Dar una perspectiva general de las propiedades que caracterizan a los metales del bloque *d*.

19.6 Sugerir por qué (a) los números de coordinación elevados no son comunes en los metales de la primera fila del bloque *d*, (b) en los complejos de los primeros metales del bloque *d*, la combinación de un estado de oxidación elevado y un número de coordinación elevado es común y (c) en los complejos de los metales de la primera fila del bloque *d*, los estados de oxidación elevados están estabilizados por ligandos fluoro u oxo.

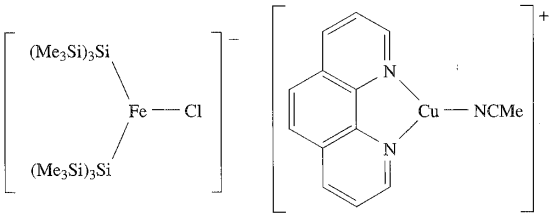
19.7 Para cada uno de los siguientes complejos, dar el estado de oxidación del metal y su configuración d^n:
(a) $[Mn(CN)_6]^{4-}$; (b) $[FeCl_4]^{2-}$; (c) $[CoCl_3(py)_3]$;
(d) $[ReO_4]^-$; (e) $[Ni(en)_3]^{2+}$; (f) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$;
(g) $[VCl_6]^{3-}$; (h) $[Cr(acac)_3]$.

19.8 Según el modelo de Kepert, ¿qué geometría se asocia con los números de coordinación siguientes: (a) 2; (b) 3; (c) 4; (d) 5; (e) 6?

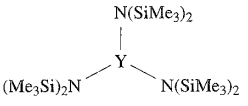
19.9 Demostrar que la bipirámide trigonal, la pirámide de base cuadrada, el antiprisma cuadrado y el dodecaedro pertenecen a los grupos puntuales D_{3h}, C_{4v}, D_{4d}, y D_{2d}, respectivamente.

19.10 (a) En estado sólido, $Fe(CO)_5$ posee una estructura de bipirámide trigonal. ¿Cuántos entornos de carbono hay? (b) Explicar por qué se observa solo una señal en el espectro ^{13}C-RMN de las disoluciones de $Fe(CO)_5$ incluso a temperatura baja.

19.11 Las estructuras **19.19**-**19.21** muestran datos de ángulos de enlace (determinados por difracción de rayos X) para algunos complejos con números de coordinación bajos. Comentar estos datos sugiriendo las razones para la desviación de la geometría regular.

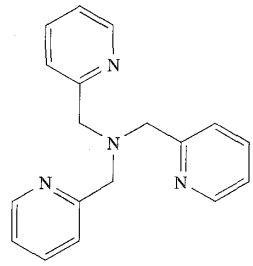


(19.19) (19.20)



(19.21)

19.12 Sugerir la estructura del complejo $[CuCl(\mathbf{19.22})]^+$ suponiendo que todos los átomos dadores están coordinados con el centro de Cu(II).



(19.22)

19.13 ¿Qué ensayos químicos podrían utilizarse para distinguir entre (a) $[Co(NH_3)_5Br][SO_4]$ y $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br$ y (b) $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ y $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$? (c) ¿Cuál es la relación entre estos pares de compuestos? (d) ¿Qué isómeros son posibles para $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$?

19.14 (a) Dar las fórmulas para compuestos que sean isómeros de coordinación de la sal $[Co(bpy)_3]^{3+}[Fe(CN)_6]^{3-}$. (b) ¿Qué otro tipo de isomería podría exhibir cualquiera de los iones complejos dados en la respuesta al apartado (a)?

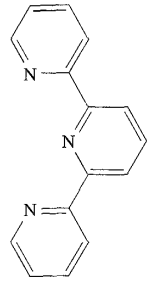
19.15 ¿Qué isómeros es de esperar que existan para los compuestos de platino(II):
(a) $[Pt(H_2NCH_2CHMeNH_2)_2]Cl_2$ y
(b) $[Pt(H_2NCH_2CMe_2NH_2)(H_2NCH_2CPh_2NH_2)]Cl_2$?

19.16 ¿Cuántas formas diferentes de $[Co(en)_3]^{3+}$ son posibles, en principio? Indicar si están relacionadas como enantiómeros o diastereoisómeros.

19.17 Establecer los tipos de isomería que pueden exhibir los siguientes complejos y dibujar la estructura de los isómeros:
(a) $[Co(en)_2(ox)]^+$, (b) $[Cr(ox)_2(H_2O)_2]^-$,
(c) $[PtCl_2(PPh_3)_2]$, (d) $[PtCl_2(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]$ y (e) $[Co(en)(NH_3)_2Cl_2]^{2+}$.

19.18 Utilizando métodos espectroscópicos, decir cómo se distinguirían los pares de isómeros (a) *cis-* y *trans-*$[PdCl_2(PPh_3)_2]$, (b) *cis-* y *trans-*$[PtCl_2(PPh_3)_2]$ y (c) *fac-* y *mer-* $[RhCl_3(PMe_3)_3]$.

19.19 Comentar la posibilidad de formación de isómeros para cada uno de los siguientes complejos (el ligando tpy es 2,2′:6′,2″-terpiridina, **19.23**): (a) $[Ru(py)_3Cl_3]$; (b) $[Ru(bpy)_2Cl_2]^+$; (c) $[Ru(tpy)Cl_3]$.



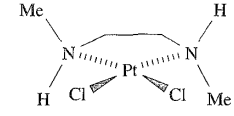
(19.23)

Problemas generales

19.20 (a) En cada uno de los siguientes complejos, determinar la carga global, *n*, que puede ser positiva o negativa: $[Fe^{II}(bpy)_3]^n$, $[Cr^{III}(ox)_3]^n$, $[Cr^{III}F_6]^n$, $[Ni^{II}(en)_3]^n$, $[Mn^{II}(ox)_2(H_2O)_2]^n$, $[Zn^{II}(py)_4]^n$, $[Co^{III}Cl_2(en)_2]^n$.
(b) Si el enlace en $[MnO_4]^-$ fuese 100% iónico, ¿cuáles serían las cargas en los átomos de Mn y de O? ¿Es realista este modelo? Aplicando el principio de electroneutralidad de Pauling, redistribuir la carga en $[MnO_4]^-$ de manera que el Mn tenga una carga resultante de +1. ¿Cuáles son las cargas en cada átomo de O? ¿Qué dice esta distribución de carga sobre el grado de carácter covalente de los enlaces Mn–O?

19.21 (a) ¿Cuáles de los siguientes complejos octaédricos son quirales: *cis*-$[CoCl_2(en)_2]^+$, $[Cr(ox)_3]^{3-}$, *trans*-$[PtCl_2(en)_2]^{2+}$, $[Ni(phen)_3]^{2+}$, $[RuBr_4(phen)]^-$, *cis*-$[RuCl(py)(phen)_2]^+$?
(b) El espectro ^{31}P-RMN en disolución de una mezcla de isómeros del complejo plano-cuadrado $[Pt(SCN)_2(Ph_2PCH_2PPh_2)]$ muestra una señal ancha a 298 K. A 228 K, se observan dos singletes y dos dobletes (J = 82 Hz) y la integral relativa de estas señales depende del disolvente. Dibujar la estructura de los posibles isómeros de $[Pt(SCN)_2(Ph_2PCH_2PPh_2)]$ y razonar los datos de espectroscopía RMN.

19.22 (a) Explicar por qué el complejo **19.24** es quiral.



(19.24)

(b) En cada una de las siguientes reacciones, el lado izquierdo está ajustado. Sugerir posibles productos y dar la estructura de cada complejo formado.

$$AgCl(s) + 2NH_3(aq) \rightarrow$$

$$Zn(OH)_2(s) + 2KOH(aq) \rightarrow$$

(c) ¿Qué tipo de isomería relaciona los complejos Cr(III) $[Cr(en)_3][Cr(ox)_3]$ y $[Cr(en)(ox)_2][Cr(en)_2(ox)]$?

19.23 (a) Los siguientes complejos poseen una de las estructuras dadas en la Tabla 19.4. Utilizar el grupo puntual para deducir cada estructura: $[ZnCl_4]^{2-}$ (T_d); $[AgCl_3]^{2-}$ (D_{3h}); $[ZrF_7]^{3-}$ (C_{2v}); $[ReH_9]^{2-}$ (D_{3h}); $[PtCl_4]^{2-}$ (D_{4h}); $[AuCl_2]^-$ ($D_{\infty h}$).
(b) ¿En qué difiere el entorno de coordinación de Cs^+ en CsCl de los típicos complejos con coordinación 8 discretos? Dar ejemplos para ilustrar estos últimos, comentando los factores que pueden influir en la preferencia por una geometría de coordinación determinada.

Capítulo 20

Química del bloque *d*: complejos de coordinación

TEMAS

- Enlace en complejos de metales del bloque *d*: teoría de enlace de valencia
- Enlace en complejos de metales del bloque *d*: teoría del campo cristalino
- Serie espectroquímica
- Energía de estabilización del campo cristalino
- Enlace en complejos de metales del bloque *d*: teoría de orbitales moleculares
- Espectros electrónicos
- Efecto nefelauxético
- Propiedades magnéticas
- Aspectos termodinámicos

20.1 Introducción

En este capítulo, vamos a estudiar complejos de metales del bloque *d* y a considerar teorías de enlace que permitan justificar los hechos experimentales, como los espectros electrónicos y las propiedades magnéticas. La mayor parte de nuestro estudio se centra en los metales de la primera fila del bloque *d*, para los cuales las teorías de enlace tienen más éxito. El enlace en complejos metálicos del bloque *d* no es esencialmente diferente al de otros compuestos y vamos a mostrar aplicaciones de la teoría de enlace de valencia, el modelo electrostático y la teoría de orbitales moleculares. Un punto clave es que tres de los cinco orbitales *d* para un número cuántico principal dado, tienen los lóbulos *entre* los ejes *x*, *y*, *z*, mientras que los otros dos están dirigidos *a lo largo* de estos ejes (Figura 20.1).[†] Como consecuencia de esta diferencia, en presencia de ligandos los orbitales *d* se separan en grupos de diferente energía y el tipo de desdoblamiento y la magnitud de la diferencia de energía depende de la disposición y naturaleza de los ligandos. Las propiedades magnéticas y los espectros electrónicos, ambas propiedades observables, reflejan el desdoblamiento de los orbitales *d*.

Estados de alto y bajo espín

En la Sección 19.5, se afirmó que el paramagnetismo es característico de algunos compuestos metálicos del bloque *d*. En la Sección 20.8 vamos a considerar las propiedades magnéticas con detalle pero, por ahora, diremos simplemente que los datos magnéticos nos permiten determinar el número de electrones desapareados. En un ion metálico de la primera fila del bloque *d* aislado, los orbitales 3*d* están degenerados y los electrones los ocupan según las reglas de Hund: por ejemplo, el diagrama 20.1 muestra la disposición de seis electrones.

(20.1)

Sin embargo, los datos magnéticos para una serie de *complejos* octaédricos d^6 muestran que pertenecen a dos categorías: paramagnéticos y diamagnéticos. Los primeros se denominan *complejos de alto espín* y corresponden a aquellos en los cuales, a pesar de que los orbitales *d* están desdoblados, hay todavía cuatro electrones desapareados. Los complejos diamagnéticos d^6 se denominan de *bajo espín* y corresponden a aquellos en los cuales los electrones ocupan totalmente tres orbitales, dejando dos sin ocupar.

20.2 Enlace en complejos de metales del bloque *d*: teoría de enlace de valencia

Esquemas de hibridación

Aunque la TEV (*véanse* [illegible], y [illegible]) en la forma desarrollada por Pauling en la década de 1930 no se utiliza mucho en la actualidad al tratar complejos metálicos del bloque *d*, la terminología y muchas de sus ideas se han mantenido y algunos de los conceptos de la teoría siguen siendo esenciales. En la Sección 4.2, se describió el uso de esquemas de hibridación sp^3d, sp^3d^2 y sp^2d en moléculas piramidal-trigonales, piramidales de base cuadrada, octaédricas y plano-cuadradas. Estos mismos esquemas de hibridación pueden utilizarse para describir el enlace en complejos de metales del bloque *d* (Tabla 20.1); un

[†] Aunque nos referimos a los orbitales *d* en estos términos «gráficos», es importante no perder de vista el hecho de que estos orbitales *no son reales* sino simplemente soluciones matemáticas de las ecuaciones de ondas de Schrödinger (*véase* [illegible]).

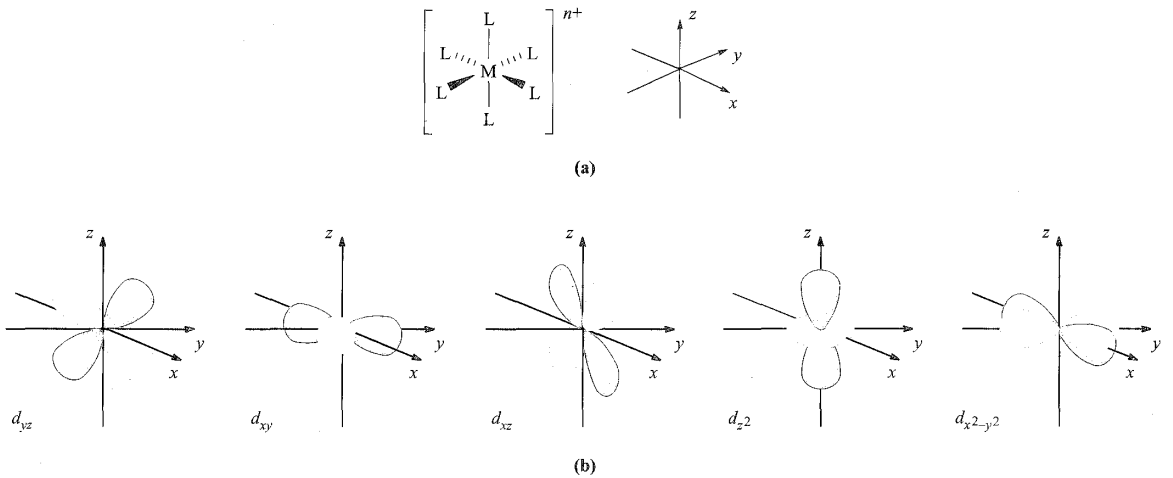


Fig. 20.1 (a) Los seis vectores M–L de un complejo octaédrico $[ML_6]^{n+}$ pueden definirse en la dirección de los ejes x, y, z. (b) Los cinco orbitales d; los orbitales atómicos d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ están directamente a lo largo de los ejes, pero los orbitales atómicos d_{xy}, d_{yz} y d_{xz} están situados entre ellos.

orbital híbrido *vacío* del centro metálico puede aceptar un par de electrones de un ligando para formar un enlace σ. La elección de orbitales p o d determinados puede depender de la definición de los ejes con respecto al esqueleto molecular, por ejemplo en ML_2 lineal los vectores M–L se definen en la dirección del eje z. Se ha incluido el cubo en la Tabla 20.1 solo para señalar la necesidad de un orbital f.

Aplicación de la teoría de enlace de valencia (TEV)

Vamos a ilustrar la aplicación y las limitaciones de la TEV considerando complejos octaédricos de Cr(III) (d^3) y Fe(III) (d^5) y complejos octaédricos, tetraédricos y plano-cuadrados de Ni(II) (d^8). Los orbitales atómicos que se necesitan para la hibridación en un complejo octaédrico son los $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$ y $4p_z$ (Tabla 20.1); estos orbitales deben estar *sin ocupar* para que estén disponibles para aceptar seis pares de electrones de los ligandos. El ion Cr^{3+} tiene tres electrones desapareados y se alojan en los orbitales $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ y $3d_{yz}$:

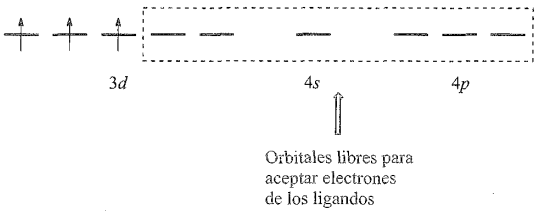


Tabla 20.1 Esquemas de hibridación para enlace σ de diferentes configuraciones geométricas de ligandos.

Número de coordinación	Disposición de los átomos dadores	Orbitales que se hibridan	Descripción de los orbitales que se hibridan	Ejemplo
2	Lineal	s, p_z	sp	$[Ag(NH_3)_2]^+$
3	Trigonal-plana	s, p_x, p_y	sp^2	$[HgI_3]^-$
4	Tetraédrica	s, p_x, p_y, p_z	sp^3	$[FeBr_4]^{2-}$
4	Plano-cuadrada	s, p_x, p_y, $d_{x^2-y^2}$	sp^2d	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
5	Bipiramidal trigonal	s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}	sp^3d	$[CuCl_5]^{3-}$
5	Piramidal de base cuadrada	s, p_x, p_y, p_z, $d_{x^2-y^2}$	sp^3d	$[Ni(CN)_5]^{3-}$
6	Octaédrica	s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$	sp^3d^2	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
6	Prismática trigonal	s, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$	sd^5	$[ZrMe_6]^{2-}$
		o	o	
		s, p_x, p_y, p_z, d_{xz}, d_{yz}	sp^3d^2	
7	Bipiramidal pentagonal	s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}	sp^3d^3	$[V(CN)_7]^{4-}$
7	Prismática trigonal monoapicada	s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{z^2}	sp^3d^3	$[NbF_7]^{2-}$
8	Cúbica	s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, f_{xyz}	sp^3d^3f	$[PaF_8]^{3-}$
8	Dodecaédrica	s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	sp^3d^4	$[Mo(CN)_8]^{4-}$
8	Antiprismática cuadrada	s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$	sp^3d^4	$[TaF_8]^{3-}$
9	Prismática trigonal triapicada	s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$	sp^3d^5	$[ReH_9]^{2-}$

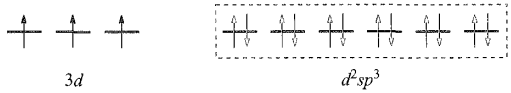
FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 20.1 Teoría de enlace de valencia: apunte histórico

Al empezar a utilizar la TEV, los complejos en los que la configuración electrónica del ion metálico era la misma que la del átomo gaseoso libre se denominaban *complejos iónicos*, mientras que aquellos que tenían más electrones apareados se denominaban *complejos covalentes*. Más tarde, los complejos de metales de la primera fila en los cuales los electrones de los ligandos ocupaban orbitales $3d$ (como en $[Fe(CN)_6]^{3-}$) se llamaron *complejos de orbitales internos* y aquellos en los que se ocupaban orbitales $4d$ (como en $[FeF_6]^{3-}$) eran *complejos de orbitales externos*. Los diferentes términos, con todos ellos nos podemos encontrar, se relacionan entre sí de la manera siguiente:

- complejo de alto espín = complejo iónico = complejo de orbitales externos;
- complejo de bajo espín = complejo covalente = complejo de orbitales internos.

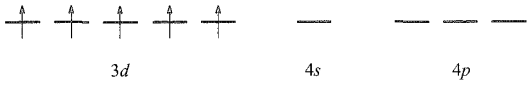
Una vez incluidos los electrones de los ligandos y aplicado el esquema de hibridación para un complejo octaédrico, el diagrama es:



$3d$ $\quad$ d^2sp^3

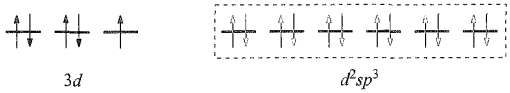
Este diagrama es adecuado para todos los complejos octaédricos de Cr(III) porque los tres electrones $3d$ siempre ocupan individualmente los diferentes orbitales.

Para complejos octaédricos de Fe(III), tenemos que explicar la existencia de complejos de alto y de bajo espín. La configuración electrónica del ion Fe^{3+} libre es:



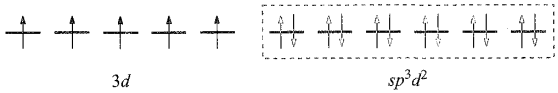
$3d$ $\quad$ $4s$ $\quad$ $4p$

Para un complejo octaédrico de bajo espín como $[Fe(CN)_6]^{3-}$, se puede representar la configuración electrónica por medio del siguiente diagrama en el que los electrones mostrados en rojo son los cedidos por los ligandos:



$3d$ $\quad$ d^2sp^3

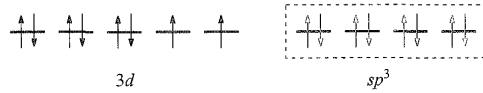
Para un complejo octaédrico de alto espín como $[FeF_6]^{3-}$, los cinco electrones $3d$ ocupan los cinco orbitales atómicos $3d$ (como en el ion libre mostrado antes) y los dos orbitales d necesarios para el esquema de hibridación sp^3d^2 deben venir del grupo $4d$. Una vez incluidos los electrones de los ligandos, la teoría de enlace de valencia describe el enlace de la manera siguiente dejando tres orbitales atómicos vacíos $4d$ (no mostrados):



$3d$ $\quad$ sp^3d^2

Este esquema, sin embargo, no es realista porque los orbitales $4d$ están en un nivel de energía considerablemente más elevado que los orbitales atómicos $3d$.

El níquel(II) (d^8) forma complejos tetraédricos y octaédricos paramagnéticos y complejos plano-cuadrados diamagnéticos. El enlace en un complejo tetraédrico puede representarse de la manera siguiente (los electrones de los ligandos se muestran en rojo):

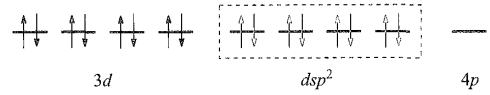


$3d$ $\quad$ sp^3

y un complejo octaédrico puede describirse con el diagrama:

$3d$ $\quad$ sp^3d^2

en el cual no se muestran los tres orbitales atómicos vacíos $4d$. Para los complejos plano-cuadrados diamagnéticos, la teoría de enlace de valencia da la siguiente representación:



$3d$ $\quad$ dsp^2 $\quad$ $4p$

La teoría de enlace de valencia puede explicar las propiedades estereoquímicas y magnéticas pero solo a un nivel simplificado. No puede decir *nada* sobre las propiedades de espectroscopía electrónica o sobre la falta de reactividad cinética (*véase*) que es característica de una configuración d^6 de bajo espín. Además, el modelo implica una distinción entre complejos de alto y bajo espín que, realmente, es engañosa. Por último, no puede decir *por qué* ciertos ligandos están asociados con la formación de complejos de alto (o bajo) espín. Por tanto vamos a pasar a enfoques alternativos del enlace.

20.3 Teoría del campo cristalino

Un segundo enfoque al enlace en complejos de los metales del bloque *d* es la *teoría del campo cristalino*. Se trata de un *modelo electrostático* y utiliza simplemente los electrones de los ligandos para crear un campo eléctrico alrededor del centro metálico. Los ligandos se consideran cargas puntuales y *no* hay interacciones covalentes metal-ligando.

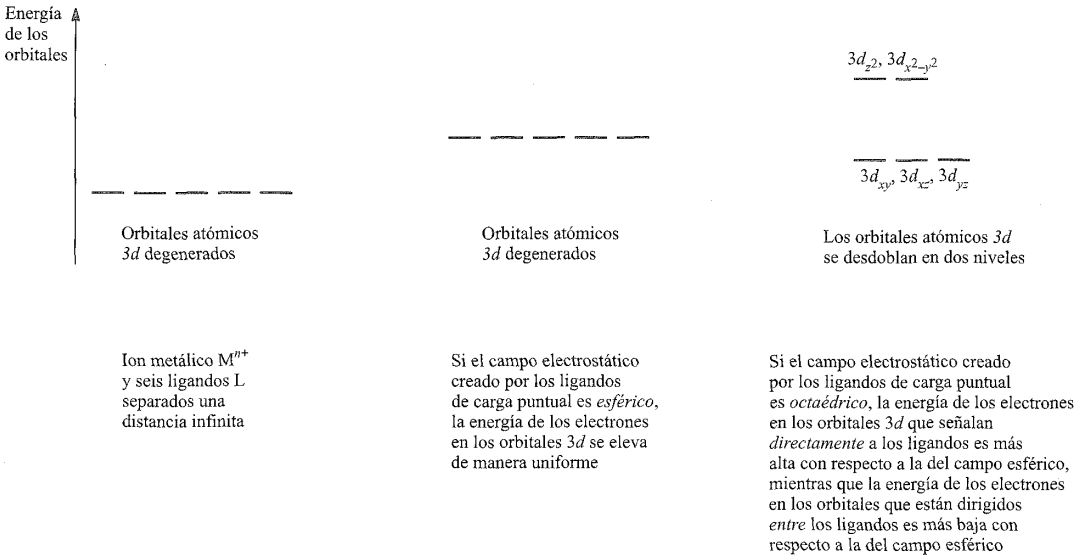


Fig. 20.2 Cambios de energía de los electrones que ocupan los orbitales *d* en un ion M^{n+} cuando este último se encuentra en un campo cristalino octaédrico. Los cambios de energía se muestran en términos de energía de los orbitales.

Campo cristalino octaédrico

Consideremos un catión metálico de la primera fila rodeado por seis ligandos colocados en los vértices de un octaedro, en los ejes cartesianos (Figura 20.1a). Cada ligando se trata como una carga puntual negativa y hay una atracción electrostática entre el ion metálico y los ligandos. Sin embargo, hay también una interacción repulsiva entre los electrones de los orbitales *d* y las cargas puntuales de los ligandos. *Si* el campo electrostático (el *campo cristalino*) fuese esférico, la energía de los cinco orbitales 3*d* se elevaría (se desestabilizarían) en la misma proporción. Sin embargo, como los orbitales atómicos d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ señalan *directamente* a los ligandos mientras que los orbitales atómicos d_{xy}, d_{yz} y d_{xz} están dirigidos *entre* ellos, los orbitales atómicos d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ están desestabilizados en mayor medida que los orbitales atómicos d_{xy}, d_{yz} y d_{xz} (Figura 20.2). Así, con respecto a la energía en un campo esférico (el *baricentro*, una especie de «centro de gravedad»), los orbitales atómicos d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ están desestabilizados mientras que los orbitales atómicos d_{xy}, d_{yz} y d_{xz} están estabilizados.

La *teoría del campo cristalino* es un modelo electrostático que predice que los orbitales *d* en un complejo metálico no están degenerados. El patrón de desdoblamiento de los orbitales *d* depende del campo cristalino, que está determinado por la disposición y el tipo de ligandos.

De la tabla de caracteres O_h (Apéndice 3), puede deducirse (*véase*) que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ tienen simetría e_g, mientras que los orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{xz} poseen simetría t_{2g} (Figura 20.3). La separación de energía entre ellos es Δ_o («delta octaédrico») o $10Dq$. La estabilización global de los orbitales t_{2g}

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 20.2 Recordatorio sobre indicadores de simetría

Los dos grupos de orbitales *d* en un campo octaédrico se denotan como e_g y t_{2g} (Figura 20.3). En un campo tetraédrico (Figura 20.8), los indicadores son *e* y t_2. Los símbolos *t* y *e* se refieren a la degeneración del nivel:

- un nivel triplemente degenerado se denota *t*;
- un nivel doblemente degenerado se denota *e*.

El subíndice *g* significa *gerade* y el subíndice *u* significa *ungerade*. *Gerade* y *ungerade* designan el comportamiento de la función de onda respecto de la operación de *inversión* y denotan la *paridad* (par o impar) de un orbital. Los indicadores *u* y *g* son aplicables *solo* si el sistema posee un centro de simetría (centro de inversión) y así se utilizan en el campo octaédrico y no en el tetraédrico.

Para más información sobre el origen de los indicadores de simetría: *véase* **Capítulo 4**.

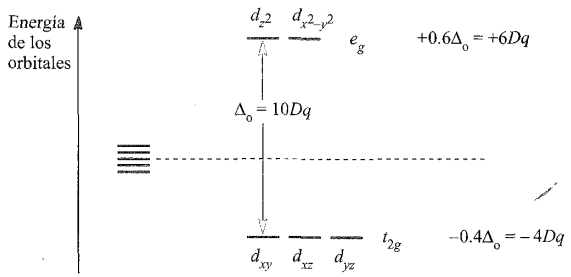


Fig. 20.3 Desdoblamiento de los orbitales *d* en un campo cristalino octaédrico; los cambios de energía se miden con respecto al baricentro.

iguala la estabilización global del grupo e_g. Así, los orbitales del grupo e_g están elevados por un factor de $0.6\Delta_o$ con respecto al baricentro mientras que los del grupo t_{2g} están a un nivel más bajo por $0.4\Delta_o$. La Figura 20.3 también muestra esta diferencia de energía en función de $10Dq$. Ambas notaciones, Δ_o y $10Dq$, se utilizan normalmente pero en este libro utilizaremos Δ_o.† La estabilización y desestabilización de los grupos t_{2g} y e_g respectivamente se da *en términos de* Δ_o. La magnitud de Δ_o está determinada por la *fuerza del campo cristalino*, siendo denominados los dos extremos *campo débil* y *campo fuerte* (Ecuación 20.1).

$$\Delta_o \text{ (campo débil)} < \Delta_o \text{ (campo fuerte)} \qquad (20.1)$$

Es una ventaja de la teoría del campo cristalino que, en principio al menos, los valores de Δ_o puedan evaluarse a partir de datos de espectroscopía electrónica (*véase*). Consideremos el complejo d^1 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, para el cual se representa el estado fundamental en el diagrama 20.2 o la notación $t_{2g}{}^1e_g{}^0$.

(20.2)

El espectro de absorción del ion (Figura 20.4) exhibe una banda ancha para la cual $\lambda_{max} = 20\,300$ cm^{-1} que corresponde a un cambio de energía de 243 kJ mol^{-1}. (La conversión es 1 cm^{-1} = 11.96×10^{-3} kJ mol^{-1}.) La absorción tiene como resultado un cambio de la configuración electrónica de $t_{2g}{}^1e_g{}^0$ a $t_{2g}{}^0e_g{}^1$ y el valor de λ_{max} (*véase*) da una medida de Δ_o. Para sistemas con más de un electrón *d*, la evaluación de Δ_o es más complicada; es importante recordar que Δ_o es una magnitud *experimental*.

Los factores que gobiernan la magnitud de Δ_o (Tabla 20.2) son la identidad y estado de oxidación del ion metálico y la naturaleza de los ligandos. Veremos más adelante que se definen también parámetros Δ para otras disposiciones de ligandos (por ejemplo, Δ_t). Para complejos octaédricos, Δ_o aumenta a lo largo de la siguiente *serie espectroquímica* de ligandos; el ion $[NCS]^-$ puede coordinarse a través del átomo dador *N* o *S* (señalados en rojo debajo) y, en consecuencia, tiene dos posiciones en la serie:

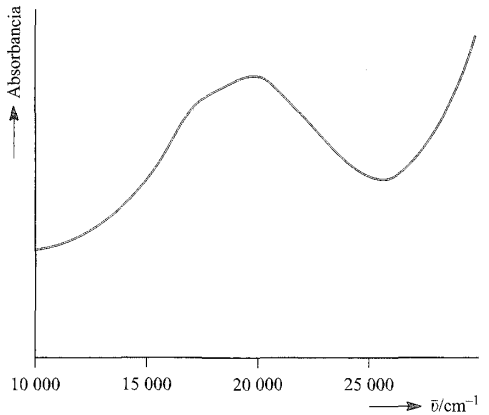


Fig. 20.4 Espectro electrónico de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ en disolución acuosa.

$$I^- < Br^- < [NCS]^- < Cl^- < F^- < [OH]^- < [ox]^{2-}$$

$$\approx H_2O < [NCS]^- < NH_3 < en < bpy < phen < [CN]^- \approx CO$$

ligandos de campo débil ——————→ ligandos de campo fuerte
Δ_o creciente

La serie espectroquímica es razonablemente general. Los ligandos con los mismos átomos dadores están próximos en la serie. Si consideramos complejos octaédricos de iones metálicos del bloque *d*, surgen varios puntos que pueden ilustrarse con los siguientes ejemplos:

- los complejos de Cr(III) recogidos en la Tabla 20.2 ilustran los efectos de ligandos de diferente fortaleza de campo para un ion M^{n+} dado;
- los complejos de Fe(II) y Fe(III) en la Tabla 20.2 ilustran que para un ligando determinado y un metal determinado, Δ_o aumenta al aumentar el estado de oxidación;

Tabla 20.2 Valores de Δ_o para algunos complejos metálicos del bloque *d*.

Complejo	Δ/cm^{-1}	Complejo	Δ/cm^{-1}
$[TiF_6]^{3-}$	17 000	$[Fe(ox)_3]^{3-}$	14 100
$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	20 300	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	35 000
$[V(H_2O)_6]^{3+}$	17 850	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	33 800
$[V(H_2O)_6]^{2+}$	12 400	$[CoF_6]^{3-}$	13 100
$[CrF_6]^{3-}$	15 000	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	22 900
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	17 400	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	10 200
$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	14 100	$[Co(en)_3]^{3+}$	24 000
$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	21 600	$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	18 200
$[Cr(CN)_6]^{3-}$	26 000	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	9 300
$[MnF_6]^{2-}$	21 800	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	8 500
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	13 700	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	10 800
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	9 400	$[Ni(en)_3]^{2+}$	11 500

† La notación *Dq* tiene origen matemático en la teoría del campo cristalino. Preferimos el uso de Δ_o porque su origen puede determinarse experimentalmente (*véase*).

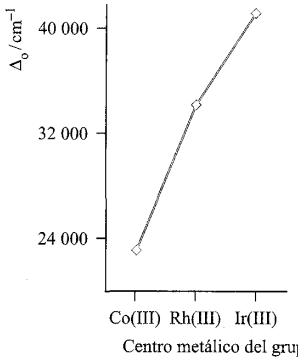


Fig. 20.5 Tendencias en los valores de Δ_o para los complejos $[M(NH_3)_6]^{3+}$ donde M = Co, Rh, Ir.

- cuando existen complejos análogos para una serie de iones metálicos M^{n+} (n constante) en una tríada, Δ_o aumenta de manera apreciable al bajar en la tríada (por ejemplo, Figura 20.5);
- para un ligando determinado y un estado de oxidación determinado, Δ_o varía *irregularmente* en la primera fila del bloque d, por ejemplo en el rango 8000 a 14 000 cm^{-1} para los iones $[M(H_2O)_6]^{2+}$.

Las tendencias en los valores de Δ_o llevan a la conclusión de que los iones metálicos puede colocarse en una serie espectroquímica que es independiente de los ligandos:

$$Mn(II) < Ni(II) < Co(II) < Fe(III) < Cr(III) < Co(III) < Ru(III) < Mo(III) < Rh(III) < Pd(II) < Ir(III) < Pt(IV)$$

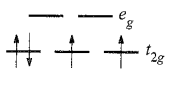
fuerza de campo creciente

Las series espectroquímicas son generalizaciones empíricas y la teoría del campo cristalino simple *no puede* explicar la magnitud de los valores de Δ_o.

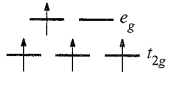
Energía de estabilización del campo cristalino: complejos octaédricos de alto y bajo espín

Vamos a considerar ahora los efectos de diferente número de electrones en los orbitales d en un campo cristalino octaédrico. Para un sistema d^1, el estado fundamental corresponde a la configuración t_{2g}^1 (**20.2**). Con respecto al baricentro, hay una energía de estabilización de $-0.4\Delta_o$ (Figura 20.3); ésta es la denominada *energía de estabilización del campo cristalino, EECC.*[†] Para un ion d^2, la configuración en el estado fundamental es t_{2g}^2 y EECC = $-0.8\Delta_o$ (Ecuación 20.2); un ion d^3 (t_{2g}^3) tiene EECC = $-1.2\Delta_o$.

$$\text{EECC} = -(2 \times 0.4)\Delta_o = -0.8\Delta_o \qquad (20.2)$$



(20.3)



(20.4)

[†] El convenio de signos utilizado aquí para EECC sigue el convenio termodinámico.

Para un ion d^4, hay dos disposiciones disponibles: los cuatro electrones pueden ocupar el grupo t_{2g} con la configuración t_{2g}^4 (**20.3**), o pueden ocupar individualmente cuatro orbitales d, $t_{2g}^3 e_g^1$ (**20.4**). La configuración **20.3** corresponde a una disposición de bajo espín y la **20.4** a una de alto espín. La configuración preferida es la de menor energía y depende de si es la preferida energéticamente para aparear el cuarto electrón o promoverlo al nivel e_g. Dos términos contribuyen a la energía de apareamiento de electrones, P, que es la energía necesaria para transformar dos electrones con espines paralelos en orbitales degenerados diferentes en electrones con espines antiparalelos en el mismo orbital:

- la pérdida de la *energía de intercambio* (*véase*) que tiene lugar al aparearse los electrones;
- la repulsión culombiana entre electrones apareados.

Para una configuración d^n dada, EECC es la *diferencia* de energía entre los electrones d en un campo cristalino octaédrico y los electrones d en un campo cristalino esférico (*véase*). Como ejemplo, consideremos una configuración d^4. En un campo cristalino esférico, los orbitales d están degenerados y cada uno de los cuatro orbitales está ocupado individualmente. En un campo cristalino octaédrico, la Ecuación 20.3 muestra cómo se determina EECC para una configuración d^4 de alto espín.

$$\text{EECC} = -(3 \times 0.4)\Delta_o + 0.6\Delta_o = -0.6\Delta_o \qquad (20.3)$$

Para una configuración d^4 de bajo espín, EECC consiste en dos términos: los cuatro electrones en los orbitales t_{2g} dan lugar a un término $-1.6\Delta_o$ y debe incluirse una energía de apareamiento, P, para explicar el apareamiento de espín de dos electrones. Ahora pasamos a considerar un ion d^6. En un campo cristalino esférico, un orbital d contiene electrones con espines apareados y cada uno de los cuatro orbitales está ocupado individualmente. Al pasar a la configuración d^6 de alto espín en el campo octaédrico ($t_{2g}^4 e_g^2$), no hay ningún cambio en el número de electrones con espines apareados y EECC viene dado por la Ecuación 20.4.

$$\text{EECC} = -(4 \times 0.4)\Delta_o + (2 \times 0.6)\Delta_o = -0.4\Delta_o \qquad (20.4)$$

Para una configuración d^6 de bajo espín ($t_{2g}^6 e_g^0$) los seis electrones en los orbitales t_{2g} originan un término $-2.4\Delta_o$. A esto se añade un término de energía de apareamiento de $2P$ que explica el apareamiento de electrones asociado con los dos pares de electrones en exceso al de la configuración de alto espín. La Tabla 20.3 da valores de EECC para todas las configuraciones d^n en un campo cristalino octaédrico. Las Desigualdades 20.5 y 20.6 muestran las condiciones para configuraciones de alto o bajo espín. La Desigualdad 20.5 se cumple cuando el campo cristalino es débil, mientras que la Expresión 20.6 es válida para un campo cristalino fuerte. La Figura 20.6 resume la preferencia para complejos octaédricos d^5 de bajo y alto espín.

$$\text{Para alto espín:} \quad \Delta_o < P \qquad (20.5)$$

$$\text{Para bajo espín:} \quad \Delta_o > P \qquad (20.6)$$

Ahora se pueden relacionar los tipos de ligando con la preferencia por complejos de alto o bajo espín. Ligandos de campo fuerte como $[CN]^-$ favorecen la formación de complejos de ba-

Tabla 20.3 Energía de estabilización del campo cristalino octaédrico (EECC) para configuraciones d^n; se incluyen términos de energía de apareamiento, P, donde sea necesario (*véase* texto). Los complejos octaédricos de alto y bajo espín se muestran solo en el caso en que la distinción sea adecuada.

d^n	Alto espín = campo débil		Bajo espín = campo fuerte	
	Configuración electrónica	**EECC**	**Configuración electrónica**	**EECC**
d^1	$t_{2g}^1 e_g^0$	$-0.4\Delta_o$		
d^2	$t_{2g}^2 e_g^0$	$-0.8\Delta_o$		
d^3	$t_{2g}^3 e_g^0$	$-1.2\Delta_o$		
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	$-0.6\Delta_o$	$t_{2g}^4 e_g^0$	$-1.6\Delta_o + P$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	0	$t_{2g}^5 e_g^0$	$-2.0\Delta_o + 2P$
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	$-0.4\Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^0$	$-2.4\Delta_o + 2P$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	$-0.8\Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^1$	$-1.8\Delta_o + P$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	$-1.2\Delta_o$		
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	$-0.6\Delta_o$		
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0		

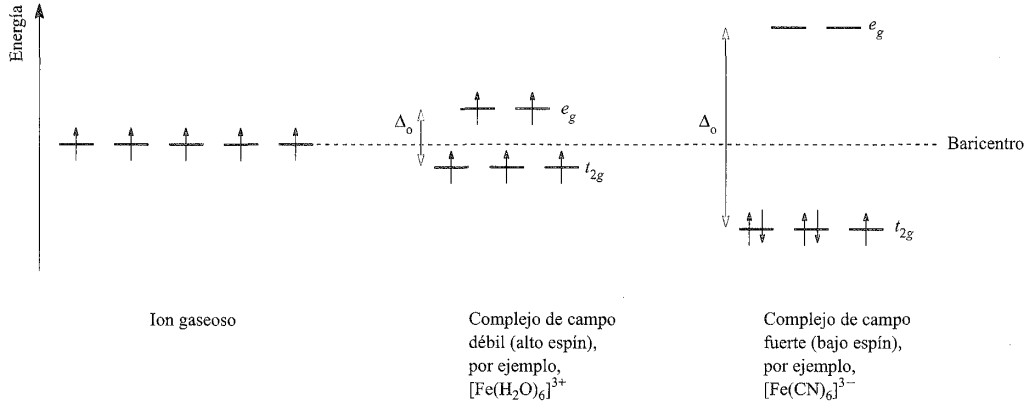


Fig. 20.6 Ocupación de los orbitales 3*d* en complejos de Fe^{3+} (d^5) de campo débil y fuerte.

jo espín, mientras que los ligandos de campo débil como los haluros suelen favorecer los complejos de alto espín. Sin embargo, no se puede predecir si se formarán complejos de alto o de bajo espín a menos que se tengan valores precisos de Δ_o y P. Por otra parte, con algo de conocimiento experimental a mano, se pueden hacer algunas predicciones comparativas: si sabemos por datos magnéticos que $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ es de bajo espín, entonces a partir de la serie espectroquímica podemos decir que $[Co(ox)_3]^{3-}$ y $[Co(CN)_6]^{3-}$ serán de bajo espín. El único complejo de cobalto(III) común de alto espín es $[CoF_6]^{3-}$.

Distorsiones de Jahn-Teller

Los complejos octaédricos de iones d^9 y d^4 de alto espín a menudo están distorsionados, por ejemplo CuF_2 (cuya estructura en estado sólido contiene centros de Cu^{2+} en posición octaédrica, *véase*) y $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, de manera que dos enlaces metal-ligando (axiales) son de diferente longitud que los otros cuatro (ecuatoriales). Esto se muestra en las estructuras **20.5** (octaedro alargado) y **20.6** (octaedro comprimido).[†] Para un ion d^4 de alto espín, uno de los orbitales e_g contiene un electrón mientras que el otro está vacío. Si el orbital semiocupado es el d_{z^2}, la mayor parte de la densidad electrónica en este orbital estará concentrada entre el catión y los dos ligandos situados en el eje z. Así, habrá una mayor repulsión electrostática asociada con estos ligandos que con los otros cuatro y el complejo experimenta un alargamiento (**20.5**). A la inversa, la ocupación del orbital $d_{x^2-y^2}$ conduciría al alargamiento en la dirección de los ejes x e y como en la estructura **20.6**. Puede adelantarse un argumento similar para la configuración d^9 en la cual los dos orbitales del grupo e_g están ocupados con uno y dos electrones respectivamente. Las medidas de densidad electrónica confirman que la

[†] Pueden originarse otras distorsiones, ilustradas para complejos de Cu(II) en la Sección 21.12.

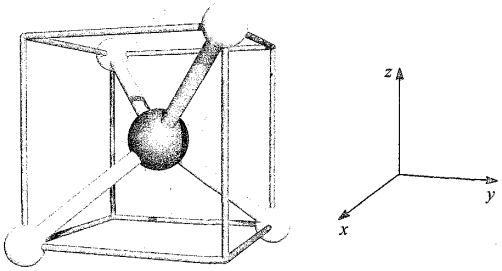
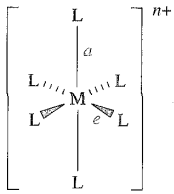


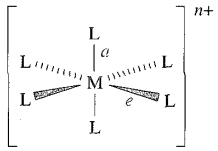
Fig. 20.7 Relación entre un complejo tetraédrico ML_4 y un cubo; el cubo se relaciona fácilmente con un conjunto de ejes cartesiano. Los ligandos se sitúan *entre* los ejes *x*, *y*, *z*; compárese con un complejo octaédrico en el que los ligandos están en la dirección de los ejes.

configuración electrónica del ion Cr^{2+} en $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ es *aproximadamente* $d_{xy}^1 d_{yz}^1 d_{xz}^1 d_{z^2}^1$. El efecto correspondiente cuando el grupo t_{2g} está desigualmente ocupado, se espera que sea mucho más pequeño ya que los orbitales no están dirigidos directamente a los ligandos; esta expectativa por lo general se confirma experimentalmente, pero no siempre. Las distorsiones de este tipo se denominan *distorsiones de Jahn-Teller.*



Longitud de enlace $a > e$

(20.5)



Longitud de enlace $a < e$

(20.6)

El *teorema de Jahn-Teller* establece que cualquier sistema molecular no lineal en un estado electrónico degenerado será inestable y experimentará distorsión para formar un sistema de simetría más baja y menor energía, eliminando de esta manera la degeneración.

Campo cristalino tetraédrico

Hasta ahora hemos limitado el análisis a los complejos octaédricos; a continuación vamos a tratar el campo cristalino tetraédrico. La Figura 20.7 (*véase también*) muestra un modo adecuado de relacionar un tetraedro con un conjunto de ejes cartesiano. Con el complejo orientado de esta manera, ninguno de los orbitales *d* del metal está exactamente dirigido a los ligandos, pero los orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{xz} están más cerca de hacerlo que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$. Para un tetraedro regular, el desdoblamiento de los orbitales *d* está invertido comparado con el de una estructura de octaedro regular y la diferencia de energía (Δ_t) es más pequeña. Si todo lo demás es igual (y, por supuesto, nunca lo es), el desdoblamiento relativo Δ_o y Δ_t está relacionado por la Ecuación 20.7.

$$\Delta_t = \tfrac{4}{9}\Delta_o \approx \tfrac{1}{2}\Delta_o \qquad (20.7)$$

La Figura 20.8 compara el desdoblamiento del campo cristalino para el campo octaédrico y tetraédrico; hay que recordar que el subíndice *g* en los indicadores de simetría (*véase*) no se necesita en el caso tetraédrico.

Como Δ_t es considerablemente más pequeño que Δ_o, los complejos tetraédricos son de alto espín. Además, como se necesitan cantidades más pequeñas de energía para una transición $t_2 \leftarrow e$ (tetraédrica) que para una transición $e_g \leftarrow t_{2g}$ (octaédrica), los correspondientes complejos octaédricos y tetraédricos tienen con frecuencia diferente color. (La notación para las transiciones electrónicas se da en el Cuadro 20.3.)

Los efectos de Jahn-Teller en complejos tetraédricos se ponen de manifiesto con distorsiones en complejos d^9 (por ejemplo, $[CuCl_4]^{2-}$) y complejos d^4 de alto espín. Se observa una distorsión estructural especialmente fuerte en $[FeO_4]^{4-}$ (*véase*).

Campo cristalino plano-cuadrado

Una disposición plano-cuadrada de ligandos puede obtenerse formalmente a partir de una disposición octaédrica por eliminación de dos ligandos *trans* (Figura 20.9). Si se eliminan los ligandos situados a lo largo del eje *z*, el orbital d_{z^2} se estabiliza en gran medida; la energía de los orbitales d_{yz} y d_{xz} también disminuye, aunque en menor extensión. El orden resultante de los orbitales *d* del metal se muestra a la izquierda de la Figura 20.10. El hecho de que los complejos d^8 plano-cuadrados, como $[Ni(CN)_4]^{2-}$, sean diamagnéticos es una consecuencia de la diferencia de energía relativamente grande entre los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$. El Ejemplo resuelto 20.1 muestra un método experimental (diferente a la difracción de rayos X de un monocristal) para distinguir complejos d^8 plano-cuadrados y tetraédricos.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 20.3 Notación para las transiciones electrónicas

Para las transiciones electrónicas causadas por la absorción y emisión de energía se utiliza la siguiente notación:

Emisión: (nivel de elevada energía) → (nivel de baja energía)

Absorción: (nivel de elevada energía) ← (nivel de baja energía)

Por ejemplo, para denotar una transición electrónica del nivel *e* al nivel t_2 en un complejo tetraédrico, la notación es $t_2 \leftarrow e$.

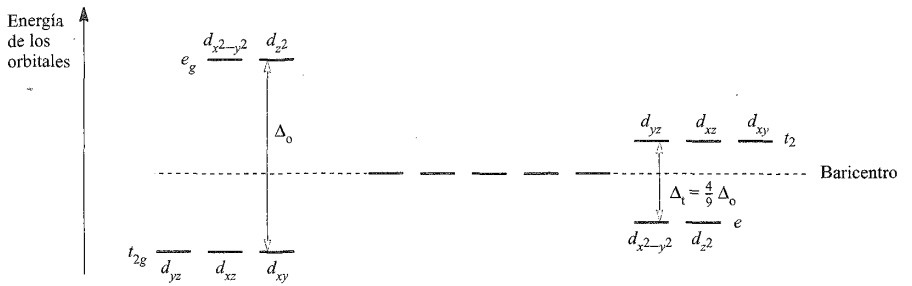


Fig. 20.8 Diagramas de desdoblamiento del campo cristalino para el campo octaédrico (izquierda) y tetraédrico (derecha). Los desdoblamientos se refieren a un baricentro común. *Véase también* .

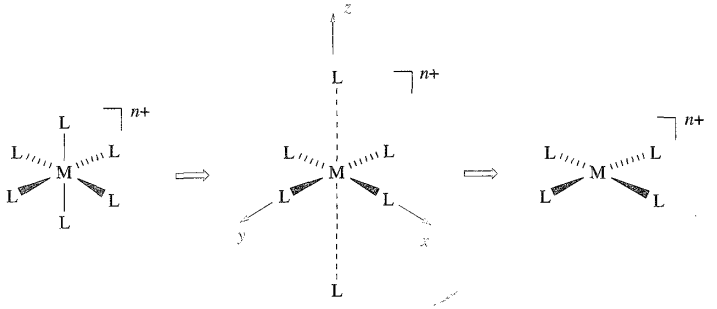


Fig. 20.9 Un complejo plano-cuadrado puede obtenerse a partir de un complejo octaédrico por eliminación de dos ligandos, por ejemplo los del eje *z*; el estado intermedio es un complejo octaédrico distorsionado (alargado) de Jahn-Teller.

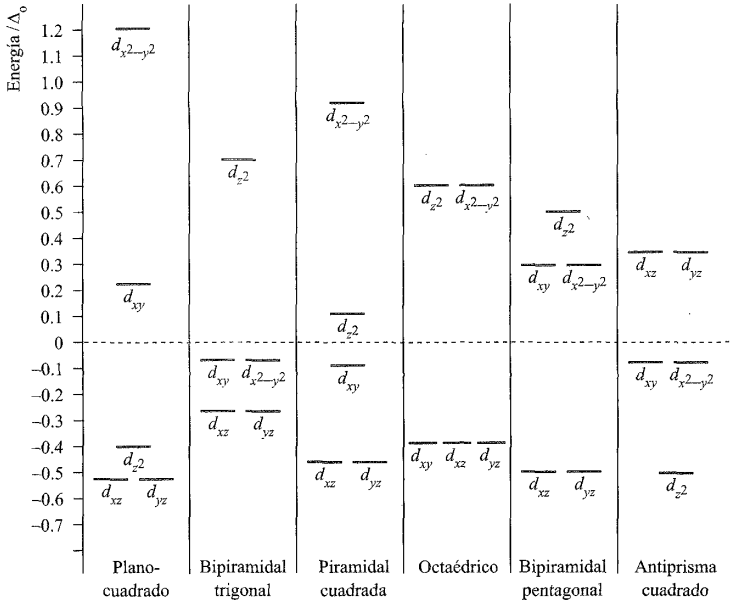
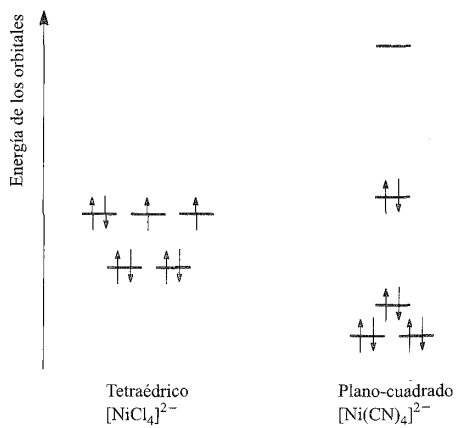


Fig. 20.10 Diagramas de desdoblamiento del campo cristalino para algunos campos ordinarios referidos a un baricentro común; los desplazamientos se dan con relación a Δ_o. Para el desdoblamiento tetraédrico, *véase* .

Ejemplo resuelto 20.1 Complejos d^8 plano-cuadrados y tetraédricos

Los complejos d^8 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ y $[NiCl_4]^{2-}$ son plano-cuadrado y tetraédrico, respectivamente. ¿Serán paramagnéticos o diamagnéticos?

Considerar los diagramas de desdoblamiento mostrados en las Figuras 20.8 y 20.10. Para $[Ni(CN)_4]^{2-}$ y $[NiCl_4]^{2-}$, los ocho electrones ocupan los orbitales d de la manera siguiente:



Así, $[NiCl_4]^{2-}$ es paramagnético mientras que $[Ni(CN)_4]^{2-}$ es diamagnético.

Ejercicios de autoevaluación

No se dan respuestas específicas, pero la respuesta para cada cuestión está estrechamente relacionada con la teoría del Ejemplo resuelto 20.1.

1. Los complejos $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ y $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ son paramagnético y diamagnético, respectivamente. ¿Qué dice esto sobre la estructura de los mismos?
2. El anión $[Ni(SPh)_4]^{2-}$ es tetraédrico. Explicar por qué es paramagnético.
3. El *trans*-$[NiBr_2(PEtPh_2)_2]$ se convierte en una forma que es paramagnética. Sugerir la razón de esta observación.

Aunque $[NiCl_4]^{2-}$ es tetraédrico y paramagnético, $[PdCl_4]^{2-}$ y $[PtCl_4]^{2-}$ son plano-cuadrados y diamagnéticos. Esta diferencia es una consecuencia del mayor desdoblamiento del campo cristalino observado para iones metálicos de la segunda y tercera filas comparados con sus congéneres de la primera fila; los complejos de Pd(II) y Pt(II) son siempre plano-cuadrados (pero *véase*).

Otros campos cristalinos

La Figura 20.10 muestra el desdoblamiento del campo cristalino para algunas geometrías comunes con el desdoblamiento relativo de los orbitales d con respecto a Δ_o. Utilizando estos diagramas de desdoblamiento, es posible explicar las propiedades magnéticas de un complejo dado (*véase*). Sin embargo, una advertencia: la Figura 20.10 se refiere a complejos ML_x que contienen ligandos *similares* y así *solo* se aplica a complejos sencillos.

Teoría del campo cristalino: usos y limitaciones

La teoría del campo cristalino puede explicar estructuras, propiedades magnéticas y propiedades electrónicas y más adelante ampliaremos los dos últimos temas. Las tendencias en EECC proporcionan algo de comprensión de los aspectos termodinámicos y cinéticos de los complejos metálicos del bloque d (*véanse* y). La teoría del campo cristalino es sorprendentemente útil cuando se considera su sencillez. Sin embargo, tiene limitaciones. Por ejemplo, aunque podemos interpretar las propiedades magnéticas comparativas de complejos octaédricos de alto y bajo espín basándonos en la posición de los ligandos de campo débil y fuerte en la serie espectroquímica, la teoría del campo cristalino no proporciona una explicación de *por qué* un ligando particular está colocado donde está en la serie.

20.4 Teoría de orbitales moleculares (TOM): complejos octaédricos

En esta sección vamos a considerar un tercer enfoque al enlace en complejos metálicos: el uso de la teoría de orbitales moleculares. A diferencia de la teoría del campo cristalino, el modelo de orbitales moleculares tiene en cuenta las interacciones covalentes entre el centro metálico y los ligandos.

Complejos *sin* enlace π metal-ligando

Ilustraremos en primer lugar la aplicación de la TOM a complejos metálicos del bloque d considerando un complejo octaédrico como $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ en el cual domina el enlace σ metal-ligando. Para construir un diagrama de OM para dicho complejo se hacen muchas aproximaciones y el resultado es solo *cualitativamente* preciso. Aún así, los resultados son útiles para comprender el enlace metal-ligando.

Siguiendo el procedimiento detallado en el Capítulo 4, puede construirse un diagrama OM para describir el enlace en un complejo O_h $[ML_6]^{n+}$. En un metal de la primera fila, los orbitales atómicos de la capa de valencia son 3d, 4s y 4p. Para simetría O_h (*véase*), el orbital s tiene simetría a_{1g}, los orbitales p están degenerados y tienen simetría t_{1u} y los orbitales d se desdoblan en dos grupos con simetría e_g (orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$) y t_{2g} (orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{xz}), respectivamente (Figura 20.11). Cada ligando, L, proporciona un orbital y la obtención de los orbitales del grupo de ligandos (LGO) para el fragmento L_6 octaédrico es análoga a la del fragmento F_6 en SF_6 (*véanse* , y texto que las acompaña). Estos LGO tienen simetría a_{1g}, t_{1u} y e_g (Figura 20.11). La correspondencia de simetría entre los orbitales del metal y los LGO permite la construcción del diagrama OM mostrado en la Figura 20.12. La combinación de los orbitales del metal y los ligandos genera seis

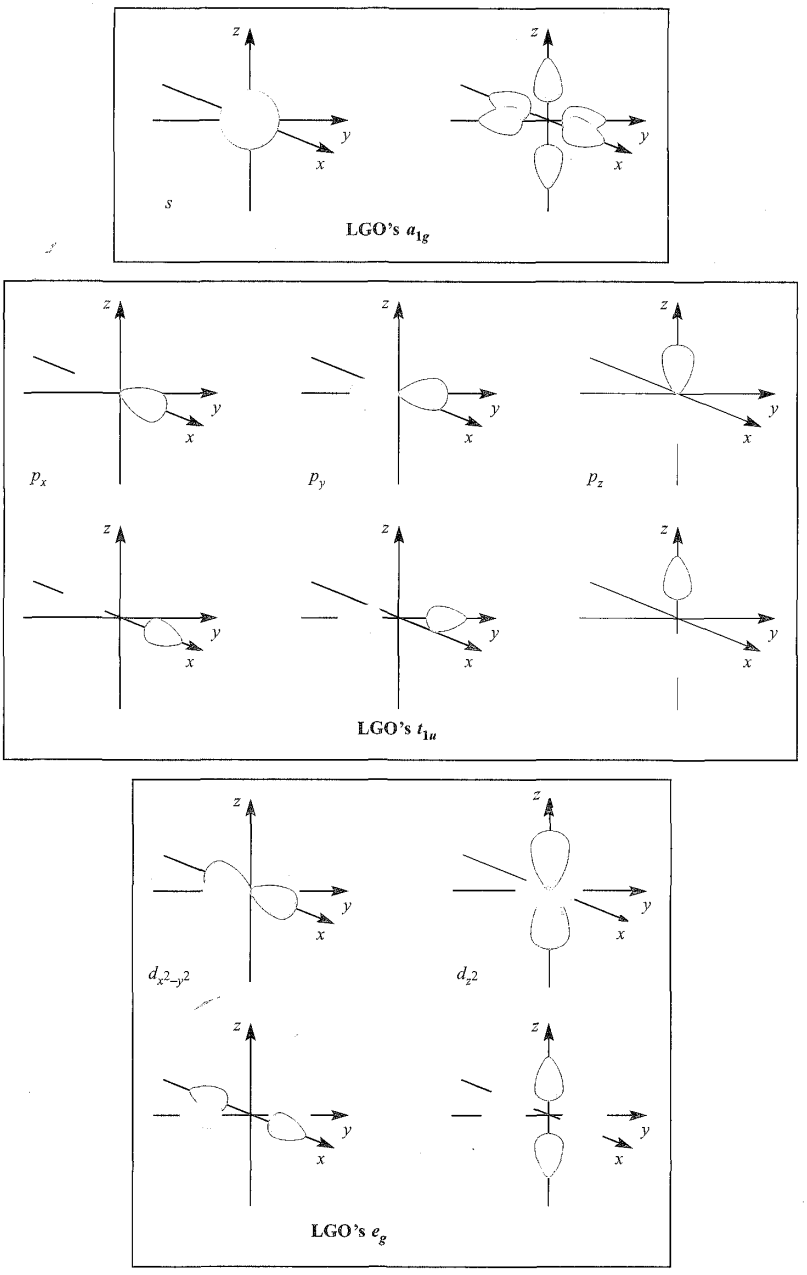


Fig. 20.11 Orbitales atómicos del metal s, p_x, p_y, p_z, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} emparejados por simetría con los orbitales del grupo de ligandos (LGO) para un complejo octaédrico (O_h) solo con enlace σ.

orbitales moleculares enlazantes y seis antienlazantes. Los orbitales atómicos del metal d_{xy}, d_{yz} y d_{xz} tienen simetría t_{2g} y son no enlazantes (Figura 20.12). El solapamiento de los orbitales de los ligandos con orbitales s y p del metal es mayor que con los orbitales metálicos d y, de esta manera, los OM a_{1g} y t_{1u} están estabilizados en mayor medida que los OM e_g. En un complejo octaédrico *sin enlace* π, la diferencia de energía entre los niveles t_{2g} y e_g* corresponde a Δ_o en la teoría del campo cristalino (Figura 20.12).

Una vez construido el diagrama OM de la Figura 20.12, podemos describir el enlace en una serie de complejos octaédricos con enlace σ. Por ejemplo:

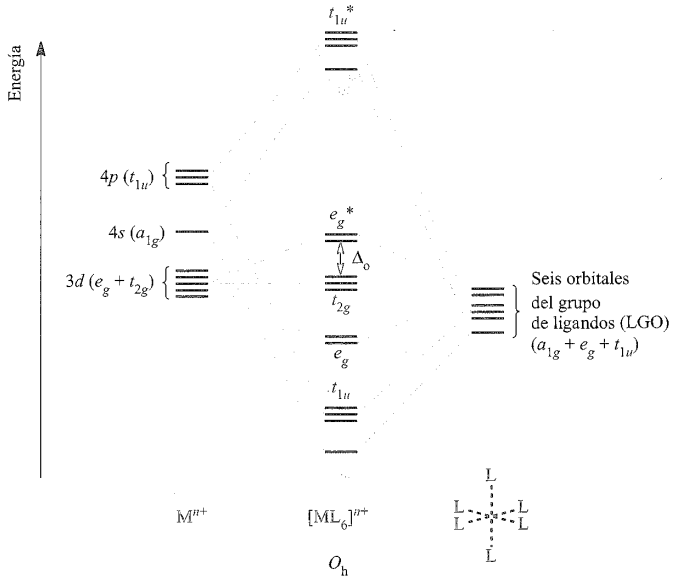


Fig. 20.12 Diagrama OM aproximado para la formación de $[ML_6]^{n+}$ (donde M es un metal de la primera fila) utilizando el enfoque de orbitales del grupo de ligandos; los orbitales se muestran gráficamente en la Figura 20.11. El enlace implica solo interacciones σ M–L.

- en $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ de bajo espín, 18 electrones (seis del Co^{3+} y dos de cada ligando) ocupan los OM a_{1g}, t_{1u}, e_g y t_{2g};
- en $[CoF_6]^{3-}$ de alto espín, hay disponibles 18 electrones, 12 ocupan los OM a_{1g}, t_{1u} y e_g, cuatro el nivel t_{2g} y dos el nivel e_g*.

Que un complejo sea de alto o bajo espín depende de la separación de energía de los niveles t_{2g} y e_g*. *Teóricamente*, en un complejo octaédrico con enlace σ los 12 electrones suministrados por los ligandos se considera que ocupan los orbitales a_{1g}, t_{1u} y e_g. La ocupación de los niveles t_{2g} y e_g* corresponde al número de electrones de valencia del ion metálico, como en la teoría del campo cristalino. El modelo de orbitales moleculares del enlace en complejos octaédricos da más o menos el mismo resultado que la teoría del campo cristalino. Al pasar a complejos M–L con enlace π es cuando aparece la distinción entre los modelos.

Complejos *con* enlace π metal-ligando

Los orbitales atómicos del metal d_{xy}, d_{yz} y d_{xz} (el grupo t_{2g}) son no enlazantes en un complejo $[ML_6]^{n+}$ con enlace σ (Figura 20.12) y estos orbitales pueden solaparse con orbitales de los ligandos de simetría adecuada para dar interacciones π (Figura 20.13). Aunque a veces se considera el enlace π entre orbitales d del metal de los ligandos para implicar interacciones entre metales y ligandos fosfina (por ejemplo, PR_3 o PF_3), es más realista considerar el papel de los orbitales σ* del ligando como orbitales aceptores.[†]

Deben distinguirse dos tipos de ligando: π dador y π aceptor.

> Un *ligando π dador* cede electrones al centro metálico en una interacción en la que intervienen un orbital del ligando lleno y un orbital del metal vacío; un *ligando π aceptor* acepta electrones del centro metálico en una interacción en la que intervienen un orbital del metal lleno y un orbital del ligando vacío.

Los ligandos π dadores incluyen Cl^-, Br^- e I^- y la interacción π metal-ligando implica la transferencia de electrones de los orbitales p del ligando llenos al centro metálico (Figura 20.13a). Ejemplos de ligandos π aceptores son CO, N_2, NO y alquenos y los enlaces π metal-ligando se originan por la *retrodonación* de electrones desde el centro metálico a orbitales antienlazantes del ligando vacíos (por ejemplo, Figura 20.13b). Los ligandos π aceptores pueden estabilizar complejos metálicos de bajo estado de oxidación (*véase*). La Figura 20.14 muestra diagramas OM parciales que describen interacciones π metal-ligando en complejos octaédricos; los orbitales s y p del metal que están implicados en enlaces σ (*véase*) se han omitido. La Figura 20.14a muestra la interacción entre un ion metálico y seis ligandos π dadores; se omiten los electrones del diagrama y más adelante volveremos sobre ello. Los orbitales π del grupo de ligandos (*véase*) están llenos y se sitúan encima, pero relativamente cerca, de los orbitales σ del ligando y la interacción con los orbitales atómicos del metal d_{xy}, d_{yz} y d_{xz} conduce a OM enlazantes (t_{2g}) y antienlazantes (t_{2g}*). La separación de energía entre los niveles t_{2g}* y e_g* corresponde a Δ_o. La Figura 20.14b muestra la interacción entre un ion

[†] Para una discusión adicional, *véase*: A. G. Orpen and N. G. Connelly (1985) *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, p. 1310. *Véase también* la discusión sobre *hiperconjugación negativa* al final de la .

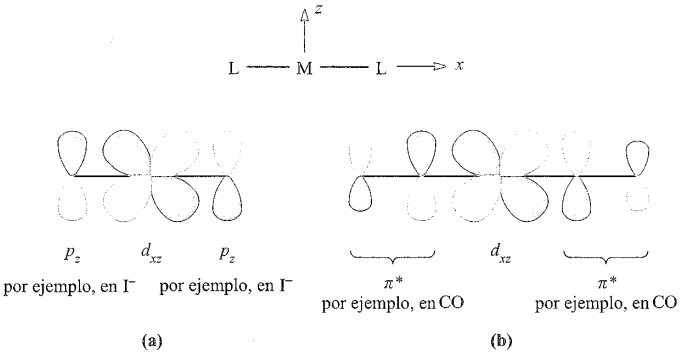


Fig. 20.13 Formación de enlaces π en una unidad lineal L–M–L en la cual los átomos del metal de los ligandos dadores están en el eje *x*: (a) entre los orbitales d_{xz} del metal y p_z de un ligando, un ejemplo de ligando π dador; (b) entre los orbitales d_{xz} del metal y π^* de un ligando, un ejemplo de ligando π aceptor.

metálico y seis ligandos π aceptores. Los orbitales π^* del ligando libres están en un nivel de energía considerablemente más elevado que los orbitales σ del ligando. La interacción de orbitales conduce a OM enlazantes (t_{2g}) y antienlazantes (t_{2g}^*) como antes, pero ahora los OM t_{2g}^* están en un nivel de energía elevado y Δ_o se identifica con la separación de energía entre los niveles t_{2g} y e_g^* (Figura 20.14b).

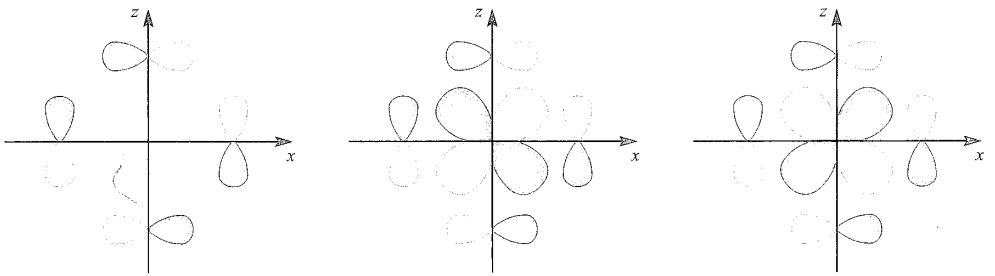
Aunque las Figuras 20.12 y 20.14 son cualitativas, revelan diferencias importantes entre complejos octaédricos $[ML_6]^{n+}$ que contienen ligandos σ dadores, π dadores y π aceptores:

- Δ_o *disminuye* al pasar de un complejo σ a uno que contiene ligandos π dadores;
- para un complejo con ligandos π dadores, la cesión π creciente estabiliza el nivel t_{2g} y desestabiliza el t_{2g}^* disminuyendo de esta manera Δ_o;
- los valores de Δ_o son relativamente grandes para complejos que contienen ligandos π aceptores y es probable que tales complejos sean de bajo espín;
- para un complejo con ligandos π aceptores, la aceptación π creciente estabiliza el nivel t_{2g} aumentando Δ_o.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 20.4 El grupo t_{2g} de orbitales π de los ligandos para un complejo octaédrico

La Figura 20.14 muestra *tres* orbitales π del grupo de ligandos y el lector puede preguntarse cómo se originan a partir de la combinación de seis ligandos especialmente teniendo en cuenta que se muestra una representación simplificada de las interacciones π en la Figura 20.13. En un complejo octaédrico $[ML_6]^{n+}$ con seis ligandos dadores o aceptores π en los ejes *x*, *y*, *z*, cada ligando proporciona *dos* orbitales π, por ejemplo para ligandos en el eje *x* los orbitales p_y y p_z están disponibles para el enlace π. Consideremos ahora solo un plano que contiene cuatro ligandos del complejo octaédrico, por ejemplo el plano *xz*. El diagrama (a) muestra un orbital del grupo de ligandos (LGO) que comprende los orbitales p_z de dos ligandos y los orbitales p_x de los otros dos. El diagrama (b) muestra cómo se combina el LGO de (a) con el orbital d_{xz} del metal para dar un OM enlazante, mientras que (c) muestra la combinación antienlazante.



Pueden construirse tres LGO del tipo mostrado en (a), uno en cada plano, que pueden solaparse respectivamente con los orbitales atómicos del metal d_{xy}, d_{yz} y d_{xz} para dar los OM t_{2g} y t_{2g}^* mostrados en la Figura 20.14.

Ejercicios de autoevaluación

Demostrar que, para simetría O_h, el LGO del diagrama (a) pertenece al grupo t_{2g}.

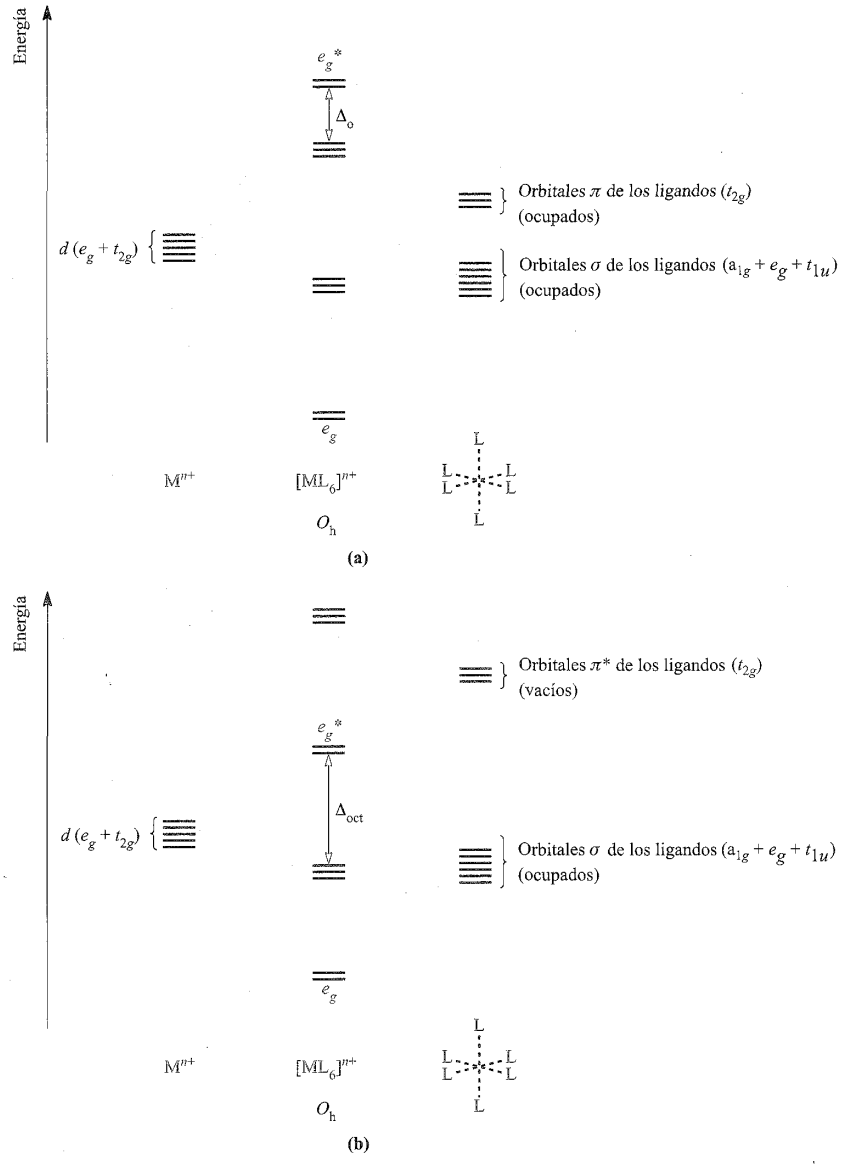


Fig. 20.14 Diagramas OM parciales aproximados para el enlace π metal-ligando en complejos octaédricos: (a) con ligandos π dadores y (b) con ligandos π aceptores. Además de los OM mostrados, el enlace σ en el complejo implica los OM a_{1g} y t_{1u} (*véase*). Los electrones se omiten en el diagrama porque se trata de un ion general M^{n+}. Comparada con la Figura 20.12, la escala de energía está ampliada.

Los puntos anteriores están de acuerdo con la posición de los ligandos en la serie espectroquímica; π dadores tales como I^- y Br^- son de campo débil, mientras que los ligandos π aceptores como CO y $[CN]^-$ son ligandos de campo fuerte.

Vamos a completar esta sección considerando la ocupación de los OM en las Figuras 20.14a y 20.14b. Seis ligandos π dadores proporcionan 18 electrones (12 σ y seis π) y puede considerarse *teóricamente* que ocupan los orbitales a_{1g}, t_{1u}, e_g y t_{2g} del complejo. La ocupación de los niveles t_{2g}* y e_g* corresponde al número de electrones de valencia del ion metálico. Seis ligandos π aceptores proporcionan 12 electrones (los orbitales π de los ligandos están vacíos) y, *formalmente*, podemos colocarlos en los orbitales a_{1g}, t_{1u} y e_g del complejo. El número de electrones suministrado por el centro metálico corresponde entonces a la ocupación de los niveles t_{2g} y e_g*. Como la ocupación de OM *antienlazantes* es perjudicial para la formación de enlaces metal-ligando, se deduce que por ejemplo los complejos octaédricos con ligandos π aceptores no estarán favorecidos para centros

metálicos con configuraciones d^7, d^8, d^9 o d^{10}. Este último punto nos lleva a algunas observaciones fundamentales en química inorgánica experimental: los compuestos organometálicos del bloque *d* y complejos relacionados suelen obedecer la *regla del número atómico efectivo* o *regla de los* 18 *electrones*. Volveremos a la regla de los 18 electrones en el Capítulo 23.

Un complejo organometálico de bajo estado de oxidación contiene ligandos π aceptores y el centro metálico suele adquirir 18 electrones en su capa de valencia (*regla de los* 18 *electrones*) llenando de esta manera los orbitales de valencia, por ejemplo Cr en $Cr(CO)_6$, Fe en $Fe(CO)_5$ y Ni en $Ni(CO)_4$.

Ejemplo resuelto 20.2 Regla de los 18 electrones

Demostrar que $Cr(CO)_6$ obedece la regla de los 18 electrones.

El centro de Cr(0) tiene seis electrones de valencia.

Cada ligando CO es un dador de 2 electrones.

Recuento total de electrones en el centro metálico en $Cr(CO)_6 = 6 + (6 \times 2) = 18$.

Ejercicios de autoevaluación

1. Demostrar que el centro metálico en cada uno de los siguientes complejos cumple la regla de los 18 electrones: (a) $Fe(CO)_5$; (b) $Ni(CO)_4$; (c) $[Mn(CO)_5]^-$; (d) $Mo(CO)_6$.
2. (a) ¿Cuántos electrones cede un ligando PPh_3? (b) Utilizando la respuesta al apartado (a) confirmar que el centro de Fe en $Fe(CO)_3(PPh_3)$ cumple la regla de los 18 electrones.
3. ¿Cuál es el estado de oxidación de cada centro metálico en los complejos de la cuestión 1?

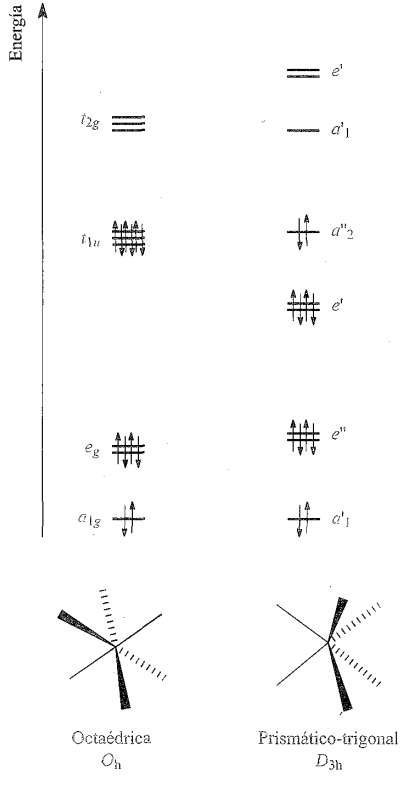
[*Respuesta* (a) 0; (b) 0; (c) −1; (d) 0]

Para aplicar la regla de los 18 electrones se necesita claramente conocer el número de electrones cedidos por un ligando, por ejemplo CO es un dador de 2 electrones. Con los grupos NO

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 20.5 Complejos metálicos d^0 y d^1 octaédricos frente a prismático-trigonales

En la **Sección 19.7**, se dijo que hay un pequeño grupo de complejos metálicos d^0 o d^1 en los cuales el centro metálico está en un ambiente prismático-trigonal (por ejemplo, $[TaMe_6]^-$ y $[ZrMe_6]^{2-}$) o prismático-trigonal distorsionado (por ejemplo, $[MoMe_6]$ y $[WMe_6]$). Los grupos metilo en estos complejos d^0 forman enlaces σ M–C y hay 12 electrones disponibles para el enlace: un electrón de cada ligando y seis electrones del metal, incluyendo los de la carga negativa en los casos que corresponda. (Al contar electrones, suponemos un centro metálico de valencia cero, *véase* **Sección 23.3**.) El diagrama de energía cualitativo a la derecha muestra que, en un complejo modelo MH_6 con estructura octaédrica, estos 12 electrones ocupan los OM a_{1g}, e_g y t_{1u}. Ahora consideremos lo que ocurre al cambiar la geometría del complejo modelo MH_6 de octaédrica a prismático-trigonal. El grupo puntual pasa de O_h a D_{3h} y, en consecuencia, las propiedades de los OM cambian como se muestra en la figura. El número de electrones sigue siendo el mismo pero hay una ganancia neta de energía. Dicha estabilización explica por qué los complejos d^0 (y también d^1) del tipo MMe_6 muestran una preferencia por la estructura prismático-trigonal. Sin embargo, la situación se complica más por la observación de que $[MoMe_6]$ y $[WMe_6]$, por ejemplo, presentan estructuras con simetría C_{3v} (es decir, prismático-trigonales distorsionadas): tres enlaces M–C son normales pero los otros tres están alargados y tienen ángulos más pequeños. Esta distorsión puede explicarse también por la teoría OM ya que se logra una estabilización de orbitales adicional para el sistema de 12 electrones con respecto a la estructura D_{3h}.

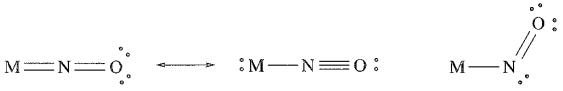


Bibliografía adicional

K. Seppelt (2003) *Accounts of Chemical Research*, vol. 36, p. 147 – «Estructuras no octaédricas».

surge una ambigüedad en los complejos. Los complejos nitrosilo pertenecen a dos categorías:

- NO como dador de 3 electrones: los datos cristalográficos muestran una unidad M–N–O lineal (intervalo observado de $\angle$M–N–O = 165-180°) y enlaces cortos M–N y N–O que indican un carácter de enlace múltiple; datos espectroscópicos de IR dan ν(NO) en el rango 1650-1900 cm^{-1}; el modo de enlace se representa como **20.7** considerando el átomo de N con hibridación *sp*.
- NO como dador de 1 electrón: los datos cristalográficos revelan un grupo M–N–O angular (intervalo observado de $\angle$M–N–O $\approx$ 120-140°) y una longitud de enlace N–O típica de un doble enlace; datos espectroscópicos de IR muestran ν(NO) en el rango 1525-1690 cm^{-1}; el modo de enlace se representa como **20.8** considerando el átomo de N con hibridación sp^2.



(20.7) (20.8)

Aunque la regla de los 18 electrones la cumplen en gran medida los compuestos organometálicos con bajo estado de oxidación que contienen ligandos π aceptores, no sirve para metales con estados de oxidación más altos. Esto se ve claramente en los ejemplos de complejos octaédricos citados en la Sección 19.7 y puede explicarse en términos de una separación de energía más pequeña entre orbitales enlazantes y antienlazantes ilustrada en las Figuras 20.12 y 20.14a comparada con la de la Figura 20.14b. Se podrían extender estos argumentos a complejos como $[CrO_4]^{2-}$ y $[MnO_4]^-$ mostrando cómo los ligandos π dadores ayudan a estabilizar los complejos con estados de oxidación elevados. Sin embargo, para que la discusión de estos ejemplos sea válida, es necesario construir nuevos diagramas OM adecuados para especies tetraédricas. El hacerlo no nos permitiría comprenderlo mucho mejor de lo que ya sabemos considerando el caso octaédrico y los lectores interesados pueden consultar textos más especializados.[†]

20.5 Teoría del campo de ligandos

Aunque no nos ocuparemos de las matemáticas de la teoría del campo de ligandos, es importante hacer brevemente algún comentario sobre ello ya que vamos a utilizar la energía de estabilización del campo de ligandos más adelante en este capítulo.

La *teoría del campo de ligandos* es una ampliación de la teoría del campo cristalino en la que se introducen parámetros libremente en vez de tomar un campo localizado que se origina a partir de ligandos de carga puntual.

La teoría del campo de ligandos, como la del campo cristalino, está *limitada* al papel de los orbitales *d* pero, a diferencia del modelo del campo cristalino, el enfoque del campo de ligandos *no* es un modelo puramente electrostático. Se trata de un modelo que utiliza parámetros libremente, por ejemplo, Δ_o y los *parámetros de Racah* (a los que volveremos más adelante) que se obtienen a partir de datos de espectroscopía electrónica (es decir, *experimentales*). Y, lo más importante, aunque (como vimos en la sección anterior) es posible tratar el enlace en los complejos metálicos del bloque *d* utilizando la teoría de orbitales moleculares, es *incorrecto* afirmar que la teoría del campo de ligandos es simplemente la aplicación de la teoría OM.[‡]

20.6 Espectros electrónicos

Características espectrales

Un rasgo característico de muchos complejos metálicos del bloque *d* es su color cuyo origen es la absorción de luz en la región visible (*véase*). Los estudios de los espectros electrónicos de complejos metálicos proporcionan información sobre la estructura y el enlace, aunque la interpretación de los espectros no siempre es sencilla. Las absorciones surgen de las transiciones entre niveles de energía electrónicos:

- transiciones entre orbitales pertenecientes al metal que poseen carácter *d* (transiciones «*d-d*»);
- transiciones entre OM pertenecientes al metal y a los ligandos que transfieren carga del metal al ligando o del ligando al metal.

La transferencia de carga (CT) da lugar a absorciones intensas, mientras que las bandas «*d-d*» son mucho más débiles. En algunos espectros, las absorciones CT enmascaran las bandas debidas a transiciones «*d-d*», aunque las absorciones CT (así como las bandas n-π^* y π-π^* originadas en los ligandos) ocurren a menudo a energías más elevadas que las absorciones «*d-d*».

MLCT = transferencia de carga del metal al ligando
LMCT = transferencia de carga del ligando al metal

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

400 nm corresponde a 25 000 cm^{-1}; 200 nm corresponde a 50 000 cm^{-1}

Las bandas de absorción de los espectros electrónicos son con frecuencia anchas; la absorción de un fotón de luz ocurre en $\approx 10^{-18}$ s mientras que las vibraciones y rotaciones moleculares tienen lugar más lentamente. Por lo tanto, una transición electró-

[†] Para la aplicación de la teoría OM a geometrías diferentes a la octaédrica, *véase* el Capítulo 9 en: J. K. Burdett (1980) *Molecular Shapes: Theoretical Models of Inorganic Stereochemistry*, Wiley, New York.

[‡] Para una introducción más detallada a la teoría del campo de ligandos, *véase*: M. Gerloch and E. C. Constable (1994) *Transition Metal Chemistry: The Valence Shell in d-Block Chemistry*, VCH, Weinheim, pp. 117-120; *véase también* la lista de bibliografía adicional al final del capítulo.

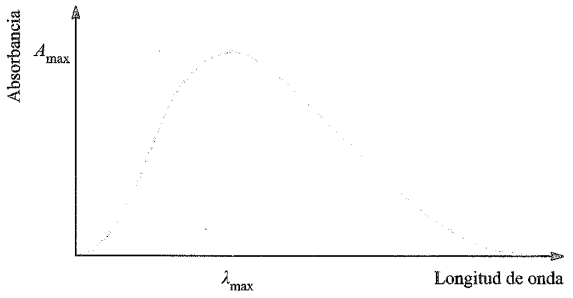


Fig. 20.15 Las absorciones en el espectro electrónico de una molécula o ion molecular son a menudo anchas y cubren un intervalo de longitudes de onda. La absorción se caracteriza por los valores de λ_{max} y ε_{max} (*véase*).

nica es una «instantánea» de una molécula en un estado vibracional o rotacional determinado y de ahí se deduce que el espectro electrónico va a registrar un intervalo de energía correspondiente a diferentes estados vibracionales y rotacionales. Las bandas de absorción se describen en función de λ_{max} correspondiente al máximo de absorción A_{max} (Figura 20.15); la longitud de onda, λ_{max}, se da normalmente en nm pero la posición de la absorción puede describirse también en números de onda, $\bar{\nu}$ (cm^{-1}). El coeficiente de extinción molar (o absortividad molar) ε_{max} de una absorción también debe ser citado; ε_{max} indica la intensidad de una absorción y se relaciona con A_{max} por la Ecuación 20.8 donde c es la concentración de la disolución y ℓ es la longitud de camino óptico (en cm) de la celda del espectrómetro.

$$\varepsilon_{max} = \frac{A_{max}}{c \times \ell} \qquad (\varepsilon_{max} \text{ en L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) \qquad (20.8)$$

Los valores de ε_{max} van desde casi cero (absorción muy débil) hasta $>10\,000$ L mol^{-1} cm^{-1} (absorción intensa).

Algunos puntos importantes (para los cuales se dará una explicación más adelante en esta sección) son que los espectros electrónicos de:

- complejos d^1, d^4, d^6 y d^9 constan de una absorción;
- complejos d^2, d^3, d^7 y d^8 constan de tres absorciones;
- complejos d^5 constan de una serie de absorciones muy débiles, relativamente nítidas.

Reglas de selección

Las transiciones electrónicas cumplen las siguientes reglas de selección.

Regla de selección de espín: $\Delta S = 0$

Las transiciones pueden ocurrir desde estado singlete a singlete o triplete a triplete y así sucesivamente, pero un cambio en la multiplicidad de espín está *prohibido*.

Regla de selección de Laporte: Debe haber un cambio de paridad:

transiciones permitidas: $g \leftrightarrow u$

transiciones prohibidas: $g \leftrightarrow g$ $u \leftrightarrow u$

Esto conduce a la regla de selección:

$$\Delta l = \pm 1$$

y así, transiciones *permitidas* son $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$, $d \rightarrow f$; transiciones *prohibidas* son $s \rightarrow s$, $p \rightarrow p$, $d \rightarrow d$, $f \rightarrow f$, $s \rightarrow d$, $p \rightarrow f$, etc.

Como estas reglas de selección *deben cumplirse estrictamente*, ¿por qué muchos complejos metálicos del bloque *d* presentan bandas «*d-d*» en sus espectros electrónicos?

Una transición prohibida por espín se convierte en «permitida» si, por ejemplo, un estado singlete se mezcla en alguna medida con un estado triplete. Esto es posible por *acoplamiento espín-órbita* (*véase*) pero para los metales de la primera fila, el grado de mezcla es pequeño y así las bandas asociadas con transiciones «prohibidas por espín» son muy débiles (Tabla 20.4). Las transiciones «*d-d*» permitidas por espín siguen estando prohibidas por Laporte y su observación se explica por un mecanismo denominado «*acoplamiento vibrónico*». Un complejo octaédrico posee un centro de simetría pero las vibraciones moleculares tienen como resultado su pérdida temporal. En un instante en el que la molécula *no* tiene un centro de simetría, puede ocurrir la mezcla de orbitales *d* y *p*. Como el tiempo de vida de la vibración ($\approx 10^{-13}$ s) es mayor que el de una transición electrónica ($\approx 10^{-18}$ s), puede darse una transición «*d-d*» que implique un orbital con carácter de mezcla *dp*, si bien la absorción todavía es relativamente débil (Tabla 20.4). En una molécula que no es centrosimétrica (por ejemplo, tetraédrica), puede ocurrir la mezcla *dp* en mayor medida y de esta manera la probabilidad de transiciones «*d-d*» es mayor que en un complejo centrosimétrico. Esto conduce a que los complejos tetraédricos sean de color más intenso que los complejos octaédricos.

Tabla 20.4 Valores típicos de ε_{max} para absorciones electrónicas; un valor ε_{max} grande corresponde a una absorción intensa y, si la absorción está en la región visible, a un complejo muy coloreado.

Tipo de transición	**ε_{max} típica/L mol^{-1} cm^{-1}**	**Ejemplo**
«*d-d*» prohibida por espín	<1	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (d^5 de alto espín)
«*d-d*» prohibida por Laporte, permitida por espín	1-10	Complejos centrosimétricos, por ejemplo $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (d^1)
	10-1000	Complejos no centrosimétricos, por ejemplo $[NiCl_4]^{2-}$
Transferencia de carga (totalmente permitida)	1000-50 000	$[MnO_4]^-$

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 20.6 Símbolos de los términos para átomos e iones libres

Este cuadro proporciona una introducción a los símbolos de los términos para átomos e iones libres; en su mayor parte, el uso de estos términos está limitado a este capítulo. En la **Sección 1.7** se mostró cómo asignar un grupo de números cuánticos a un electrón dado. Para muchos objetivos este nivel de discusión es adecuado. Sin embargo, para entender los símbolos de los términos se necesita un estudio más detallado; antes de estudiar esta información introductoria, quizás convendría repasar el **Cuadro 1.5**.

Números cuánticos para especies polielectrónicas

Consideremos el **Ejemplo resuelto 1.7**; en la respuesta se ignoró una complicación. Al asignar números cuánticos a los cuatro electrones $2p$, ¿cómo se distingue entre la posibilidad de colocar el último electrón en un orbital con $m_l = +1$, 0 o -1? Ésta y otras preguntas relacionadas solo pueden responderse considerando la interacción de los electrones principalmente por medio del *acoplamiento* de los campos magnéticos generados por el movimiento de los espines o de los orbitales: de ahí la importancia del momento angular de espín u orbital (*véase* **Sección 1.6**).

Como hemos visto, para cualquier sistema que contenga más de un electrón la energía de un electrón en una capa de número cuántico principal n depende del valor de l y éste también determina el momento angular orbital de los electrones:

$$\text{momento angular orbital} = \left[\sqrt{l(l+1)}\right]\frac{h}{2\pi}$$

Suponemos que la energía de una especie polielectrónica y su momento angular orbital está determinado por un *número cuántico orbital resultante*, L, que se obtiene directamente a partir de los valores de l para los electrones individuales; como el momento angular orbital tiene magnitud y $(2l + 1)$ orientaciones espaciales (el número de valores de m_l), es necesaria la suma *vectorial* de los valores individuales de l. Como el valor de m_l para cualquier electrón denota el componente de su momento angular orbital a lo largo del eje z, $m_l(h/2\pi)$, la suma algebraica de los valores de m_l para los electrones individuales da el número cuántico magnético orbital resultante M_L y el componente del momento angular orbital resultante a lo largo del eje z $M_L(h/2\pi)$. Así como m_l puede tener $(2l + 1)$ valores l, $(l-1)...0...-(l-1)$, $-l$, M_L puede tener $(2L + 1)$ valores L, $(L-1)...0...-(L-1)$, $-L$, y si para el sistema polielectrónico podemos obtener todos los valores posibles de M_L, esto nos da el valor de L. Los estados de energía para los cuales $L = 0, 1, 2, 3, 4$. se conocen como términos S, P, D, F, G ... respectivamente; las letras corresponden a s, p, d, f, g... utilizadas para denotar orbitales para los cuales $l = 0, 1, 2, 3, 4$... en el caso de un electrón. El momento angular orbital resultante viene dado por:

$$\text{momento angular orbital para una especie polielectrónica} = \left[\sqrt{L(L+1)}\right]\frac{h}{2\pi}$$

El número cuántico de espín resultante, S, denota el momento angular de espín resultante:

$$\text{momento angular de espín para una especie polielectrónica} = \left[\sqrt{S(S+1)}\right]\frac{h}{2\pi}$$

M_S se obtiene por la suma algebraica de los valores de m_s para los electrones individuales. Un electrón con $s = \frac{1}{2}$ tiene obviamente $S = \frac{1}{2}$ con $M_S = +\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$; M_S para el sistema polielectrónico es análogo a m_s para la especie de un electrón. Dos electrones llevan a $S = 0$ ($m_s = +\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$ dando $M_S = 0$) o $S = 1$ ($m_s = +\frac{1}{2}$ y $+\frac{1}{2}$, o $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$, o $-\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$ dando $M_S = 1$, 0 o -1). En general para cualquier valor de S, hay $(2S + 1)$ valores de M_S: S, $(S-1)...0...-(S-1)$, $-S$.

> La cantidad $(2S + 1)$ es la *multiplicidad* del término donde S es el número cuántico de espín total. Los términos para los cuales $(2S + 1) = 1, 2, 3, 4$ ... (correspondientes a $S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}$ ...) se denominan *singletes*, *dobletes*, *tripletes*, *cuadrupletes* ...

El uso de S para denominar el número cuántico de espín resultante, el término para el cual $L = 0$, y para constantes de apantallamiento no es afortunado pero está firmemente establecido y en la práctica raras veces provoca confusión.

Para terminar, tenemos el número cuántico interno resultante, J, también denominado número cuántico de momento angular total ya que el momento angular total viene dado por:

$$\text{momento angular total para una especie polielectrónica} = \left[\sqrt{J(J+1)}\right]\frac{h}{2\pi}$$

donde J se compone vectorialmente de L y S, es decir, algebraicamente de M_L y M_S. El número cuántico J puede tener valores $(L + S), (L + S - 1)...|L - S|$, el último símbolo denota el módulo de la cantidad (es decir, solo interviene la magnitud y no el signo). Como j (*véase* **Cuadro 1.5**) para un único electrón, J para un sistema polielectrónico debe ser positivo o cero. De esta manera, hay $(2S + 1)$ valores posibles de J para $S < L$ y $(2L + 1)$ valores posibles para $L < S$.

Este método para obtener J a partir de L y S está basado en el *acoplamiento LS* (o *Russell-Saunders*). Aunque es la única forma de acoplamiento de momento angular orbital y de espín que vamos a considerar en este libro, no es válida para todos los elementos (en especial los de número atómico elevado). En un método alternativo de acoplamiento, se combinan primero l y s para todos los electrones individuales para dar j y los valores individuales de j se combinan en un esquema de *acoplamiento j–j*.

Símbolos de los términos

Si se conocen $(2S + 1)$, L y J para un estado de energía, podemos escribir el *símbolo del término* completo. Esto se hace escribiendo el símbolo del valor de L (es decir, S, P, D ...) con el valor de $(2S + 1)$ como un superíndice a la izquierda y el valor de J como subíndice a la derecha. Así, el estado fundamental electrónico del carbono es $^3P_0$ («triplete P cero») que denota $L = 1$, $(2S + 1) = 3$ (es decir, $S = 1$) y $J = 0$. Los diferentes valores de J denotan diferentes *niveles* dentro del término, es decir, $^{(2S+1)}L_{J_1}$, $^{(2S+1)}L_{J_2}$...; los

niveles tienen diferente energía. Los químicos inorgánicos con frecuencia omiten el valor de J y se refieren a un término $^{(2S+1)}L$; normalmente seguiremos esta práctica en este libro.

Ahora veremos con detalle los estados fundamentales electrónicos de átomos con $Z = 1$ a 10.

Hidrógeno ($Z = 1$)

Un átomo de hidrógeno tiene un configuración electrónica de $1s^1$; para el electrón, $l = 0$ así que L debe ser 0 y, por tanto, tenemos un término S. El número cuántico de espín total $S = \frac{1}{2}$ así $(2S + 1) = 2$ (un término doblete). El único valor posible de J es $\frac{1}{2}$ y de esta manera el símbolo del término para el átomo de hidrógeno es $^2S_{1/2}$.

Helio ($Z = 2$)

Para el helio ($1s^2$), ambos electrones tienen $l = 0$ así que $L = 0$. Dos electrones ambos con $n = 1$ y $l = 0$ deben tener $m_s = +\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$, así $S = 0$ y $(2S + 1) = 1$ (un término singlete). El único valor de J es 0 y el símbolo del término es $^1S_0$. Así, la configuración ns^2, con $L = 0$, $S = 0$ y $J = 0$ no va a contribuir nada al símbolo del término para el litio y los átomos posteriores. La misma conclusión puede sacarse para cualquier configuración np^6 y el lector puede confirmar esta afirmación.

Litio ($Z = 3$) y berilio ($Z = 4$)

El átomo de litio tiene configuración electrónica $1s^22s^1$ y su símbolo del término es el mismo que para el hidrógeno, $^2S_{1/2}$. De manera análoga, el símbolo del término para el berilio ($1s^22s^2$) es el mismo que para el helio, $^1S_0$.

Boro ($Z = 5$)

Para el boro ($1s^22s^22p^1$) necesitamos tener en cuenta solo el electrón p por las razones dadas anteriormente. En este caso, $l = 1$ por tanto $L = 1$ (un término P); $S = \frac{1}{2}$ y $(2S + 1) = 2$ (un término doblete). J puede tener valores $(L + S)$, $(L + S - 1) \ldots |L - S|$ y así $J = \frac{3}{2}$ o $\frac{1}{2}$. El símbolo del término para el boro puede ser $^2P_{3/2}$ o $^2P_{1/2}$.

Carbono ($Z = 6$)

Para el carbono ($1s^22s^22p^2$), solo hay que considerar los electrones p y cada uno tiene $l = 1$. Los valores de m_l pueden ser $+1$, 0 o -1 y la suma algebraica de m_l para los electrones individuales da valores de $L = 2$, 1 o 0 (términos D, P o S, respectivamente). Los dos electrones pueden tener espines apareados o paralelos y así $S = 0$ o 1, dando $(2S + 1) = 1$ (un término singlete) o 3 (un término triplete). Podría parecer que J puede ser 3, 2, 1 o 0 pero no es así. Si, por ejemplo, cada uno de los dos electrones tiene $n = 2$, $l = 1$ y $m_l = 1$ (dando $L = 2$), no pueden tener ambos $m_s = +\frac{1}{2}$ ya que eso violaría el principio de Pauli. Las únicas combinaciones permitidas de m_l y m_s (y los correspondientes valores de M_L y M_S) para dos electrones p con el mismo valor de n se muestran en la tabla; dichas combinaciones se llaman *microestados*.

Tabla: Microestados para dos electrones en un nivel *np*: valores de m_l y m_s (representados como electrones apareados o desapareados) y valores resultantes de M_L, M_S y M_J.

$m_l = +1$	$m_l = 0$	$m_l = -1$	M_L	M_S	M_J
↑↓			2	0	2
	↑↓		0	0	0
		↑↓	−2	0	−2
↑	↑		1	1	2
↑		↑	0	1	1
	↑	↑	−1	1	0
↓	↓		1	−1	0
↓		↓	0	−1	−1
	↓	↓	−1	−1	−2
↑	↓		1	0	1
↓	↑		1	0	1
↑		↓	0	0	0
↓		↑	0	0	0
	↑	↓	−1	0	−1
	↓	↑	−1	0	−1

La inspección de la tabla revela lo siguiente:

- los 15 microestados pueden agruparse en tres conjuntos, con la condición de que ningún conjunto puede contener una repetición;
- hay un conjunto de cinco microestados con $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$ y $M_S = 0$ (y así $M_J = 2, 1, 0, -1, -2$) correspondiente a $L = 1$ y un término D; además como $S = 0$ (singlete) y $J = 2$, el símbolo del término es $^1D_2$;
- hay un conjunto de nueve microestados con $M_L = 1, 0, -1$ y $M_S = 1, 0, -1$ al que puede asignarse el término ^3P (porque $L = 1$ y $S = 1$);
- el examen adicional de este último conjunto de microestados pone de manifiesto que puede subdividirse en un conjunto de cinco con $J = 2$ (símbolo del término $^3P_2$), un conjunto de tres con $J = 1$ ($^3P_1$) y un solo caso con $J = 0$ ($^3P_0$);
- un caso de la tabla queda sin explicar y tiene $M_L = 0$, $M_S = 0$ y $M_J = 0$, correspondiente al término $^1S_0$.

No hay forma de saber, por supuesto, a qué término debe ser asignado cada caso con $M_L = 0$ y $M_S = 0$ (o análogamente, cómo deben asignarse los casos con $M_L = 1$ y $M_S = 0$, o $M_L = -1$ y $M_S = 0$). De hecho, *no* tiene sentido hacerlo.

De los cinco términos que hemos denotado para el carbono ($^1D_2$, $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$ y $^1S_0$), el de menor energía es $^3P_0$ y éste es el estado electrónico fundamental. Los otros son estados excitados; obsérvese que *la regla de Hund no siempre se aplica a los estados excitados.*

Nitrógeno a neón ($Z = 7$-10)

Un tratamiento similar para el átomo de nitrógeno muestra que la configuración $2p^3$ da lugar a los términos ^4S, ^2P y ^2D. Para la configuración $2p^4$ (oxígeno), se introduce una simplificación útil considerándola como $2p^6$ más dos positrones que aniquilan dos de los electrones. Como los positrones difieren de los electrones solo en la carga, los términos que se originan de las configuraciones np^4 y np^2

▶

son iguales. De manera análoga, np^5 es equivalente a np^1. Este concepto del positrón o *hueco positivo* es muy útil y puede extenderse a configuraciones *nd*.

Energía relativa de términos y niveles

Por lo que respecta a la energía relativa de los términos, planteamos todas las reglas de Hund de un modo formal. A partir del análisis de datos espectroscópicos y suponiendo que sea válido el acoplamiento de Russell-Saunders, se encuentra que:

- el término con la multiplicidad de espín más alta (mayor valor de S) es el más estable (menor energía);
- si dos o más términos tienen el mismo valor de S, el término que tiene el valor más elevado de L es el más estable;
- para todos los términos que tienen los mismos valores de S y L, el nivel con el valor más bajo de J es el más estable si la subcapa está menos que semillena y el nivel con el valor más alto de J es el más estable si la subcapa está más que semillena (si la subcapa está semillena y S tiene el mayor valor posible, $L = 0$ y $J = S$).

Así, para los términos correspondientes a la configuración electrónica np^2 ($^1D_2$, $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$ y $^1S_0$, *véase* más arriba), el de energía más baja es el ^3P y el nivel de menor energía es $^3P_0$.

Bibliografía adicional

Para una explicación detallada, pero fácil de leer, de los símbolos de los estados que incluye *acoplamiento j–j*, *véase*: M. Gerloch (1986) *Orbitals, Terms and States*, Wiley, Chichester.

Una buena introducción a los símbolos de los términos se incluye en el Capítulo 13 de: P. Atkins and J. de Paula (2002) *Atkins' Physical Chemistry*, 7th edn, Oxford University Press, Oxford.

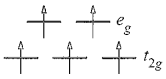
Un tema relacionado que no se trata en este libro es el de los símbolos de los términos para moléculas diatómicas; un resumen muy bueno es: M. L. Campbell (1996) *Journal of Chemical Education*, vol. 73, p. 749.

Las transiciones de transferencia de carga están permitidas por las reglas de selección y, como resultado, la intensidad de las absorciones CT es mucho mayor que la de las bandas «*d-d*» (Tabla 20.4).

Ejemplo resuelto 20.3 Transiciones permitidas y prohibidas por espín

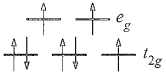
Explicar por qué una transición electrónica para $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ de alto espín está prohibida pero para $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ está permitida por espín.

$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ es un complejo d^5 Mn(II) de alto espín:



Una transición de un orbital t_{2g} a uno e_g es imposible sin violar la regla de selección de espín $\Delta S = 0$, que significa que S debe permanecer igual.

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ es un complejo d^7 Co(II) de alto espín:



Una transición de un orbital t_{2g} a uno e_g puede ocurrir sin violar la regla de selección de espín.

NB: Las transiciones en ambos complejos están prohibidas por Laporte.

Ejercicios de autoevaluación

1. Escribir la regla de selección de espín. [*Respuesta véase* texto]
2. ¿Cuál es la configuración d^n y la multiplicidad de espín del estado fundamental de un ion (a) Ti^{3+} y (b) V^{3+}?
[*Respuesta* (a) d^1; doblete; (b) d^2; triplete]
3. ¿Por qué está permitida por espín una transición de un orbital t_{2g} a uno e_g en $[V(H_2O)_6]^{3+}$?
[*Respuesta* triplete a triplete; *véase* cuestión 1]

Espectros electrónicos de complejos octaédricos y tetraédricos

La espectroscopía electrónica es un tema complicado y vamos a limitar nuestro estudio a los complejos de alto espín. El espectro de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (Figura 20.4) exhibe una banda ancha; una inspección más detenida muestra la presencia de un hombro que indica que la absorción en realidad son dos bandas muy próximas que se originan por un efecto de Jahn-Teller en el estado excitado. El símbolo del término para el estado fundamental de Ti^{3+} (d^1, un electrón para el cual $m_l = 2$, $L = 2$, $S = \frac{1}{2}$) es ^2D. En un campo octaédrico, éste se desdobla en los términos $^2T_{2g}$ y ^2E_g separados por una energía Δ_o, cuya magnitud aumenta al aumentar la fuerza del campo (Figura 20.16). El espectro electrónico de Ti^{3+} surge de una transición del término T_{2g} al E_g; la energía de la transición depende de la fuerza del campo de los ligandos en el complejo octaédrico de Ti(III).

Para la configuración d^9 (por ejemplo, Cu^{2+}) en un campo octaédrico (de hecho, algo raro por los efectos de Jahn-Teller que bajan la simetría), el estado fundamental del ion libre (^2D) se desdobla de nuevo en los términos $^2T_{2g}$ y ^2E_g pero, a diferencia del ion d^1 (Figura 20.16), el término ^2E_g está más bajo que el término $^2T_{2g}$. Las configuraciones d^9 y d^1 están relacionadas por el concepto de *hueco positivo*: d^9 se obtiene a partir de una configuración d^{10} sustituyendo un electrón por un hueco positivo; así, mientras que la configuración d^1 contiene un electrón, la d^9 contiene un «hueco» (*véase* [illegible]). Para un ion d^9 en un campo octaédrico, el diagrama de desdoblamiento es una inversión del correspondiente a un ion octaédrico d^1. Esta relación se muestra en la Figura 20.17 (un *diagrama de Orgel*) en la que el lado derecho describe el caso octaédrico d^1 y el lado izquierdo, el ion octaédrico d^9.

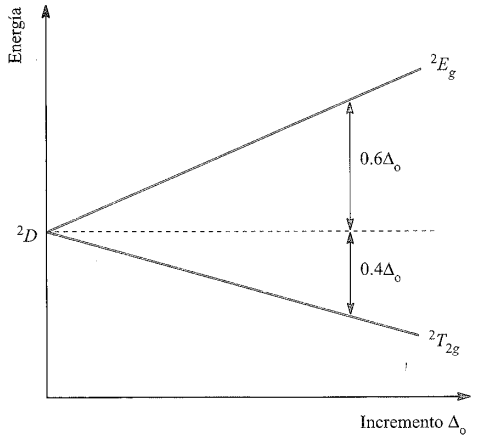


Fig. 20.16 Diagrama de niveles de energía para un ion d^1 en un campo octaédrico.

De la misma manera que hay una relación entre las configuraciones d^1 y d^9, existe una relación similar entre las configuraciones d^4 y d^6. Además, podemos relacionar las cuatro configuraciones en un campo octaédrico del modo siguiente. En el límite de campo débil, un ion d^5 es de alto espín y de simetría esférica y, en este sentido, las configuraciones d^0, d^5 y d^{10} son análogas. Añadir un electrón al ion d^5 de alto espín para dar una configuración d^6 equivale a pasar de una configuración d^0 a una d^1; asimismo, pasar de d^5 a d^4 añadiendo un hueco positivo equivale a pasar de d^{10} a d^9. El resultado es que los diagramas de Orgel para iones octaédricos d^1 y d^6 son iguales, como lo son los diagramas para d^4 y d^9 octaédricos (Figura 20.17).

La Figura 20.17 también muestra que el diagrama para un ion d^1 o d^9 se invierte al pasar de un campo octaédrico a uno tetraédrico. Como el diagrama de Orgel utiliza una única representación para los campos octaédrico y tetraédrico, no se puede indicar que $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$. Los iones d^4 y d^6 tetraédricos pueden representarse también en el mismo diagrama de Orgel.

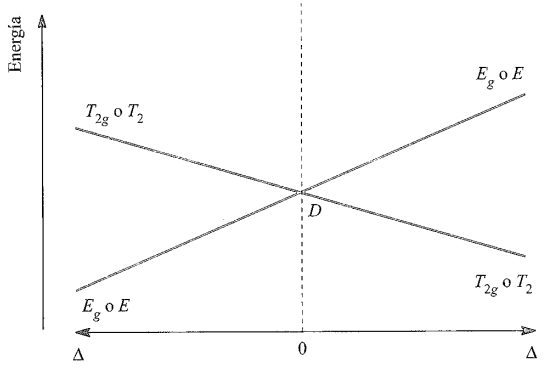


Fig. 20.17 Diagrama de Orgel para iones d^1, d^4 (alto espín), d^6 (alto espín) y d^9 en campos octaédrico (para el cual son importantes las notaciones T_{2g} y E_g) y tetraédrico (notaciones E y T_2). A diferencia de la Figura 20.16, la multiplicidad no se da porque depende de la configuración d^n.

Para terminar, la Figura 20.17 muestra que para cada uno de los iones d^1, d^4, d^6 y d^9 octaédricos y tetraédricos, solo es posible una transición electrónica (*véase*) desde un estado fundamental a uno excitado:

- para d^1 y d^6 octaédricos, la transición es $E_g \leftarrow T_{2g}$
- para d^4 y d^9 octaédricos, la transición es $T_{2g} \leftarrow E_g$
- para d^1 y d^6 tetraédricos, la transición es $T_2 \leftarrow E$
- para d^4 y d^9 tetraédricos, la transición es $E \leftarrow T_2$

Cada transición está *permitida por espín* (sin cambio en el espín total, S) y el espectro electrónico de cada ion exhibe una absorción. Para que sea completa, la notación de las transiciones dadas anteriormente debería incluir la multiplicidad de espín, $2S + 1$ (*véase*), por ejemplo para d^1 octaédrico, la notación es $^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$ y para d^4 octaédrico de alto espín, d^4, $^5T_{2g} \leftarrow {}^5E_g$.

De manera análoga al agrupamiento de los iones d^1, d^4, d^6 y d^9, se pueden considerar juntos los iones d^2, d^3, d^7 y d^8 en campos octaédricos y tetraédricos. Para el ion d^2 se originan dos términos: ^3F (estado fundamental) y ^3P (estado excitado); de la obtención de términos a partir de una tabla de microestados se trata en la siguiente subsección. En un campo octaédrico, el término ^3P no se desdobla y se denota $^3T_{1g}$. El término ^3F se desdobla en los términos $^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$ y $^3A_{2g}$. El término $^3T_{1g}(F)$ corresponde a una disposición $t_{2g}{}^2e_g{}^0$ y está triplemente degenerado porque hay tres modos de colocar dos electrones (con espines paralelos) en dos de los orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{xz}. El término $^3A_{2g}$ corresponde a una disposición $t_{2g}{}^0e_g{}^2$ (degenerado una sola vez). Los términos $^3T_{2g}$ y $^3T_{1g}(P)$ equivalen a una configuración $t_{2g}{}^1e_g{}^1$; el término $^3T_{2g}$ de menor energía se origina por la colocación de dos electrones en orbitales situados en planos perpendiculares entre sí, por ejemplo $(d_{xy})^1(d_{z^2})^1$, mientras que el término $^3T_{1g}(P)$ de mayor energía se origina por la colocación de dos electrones en orbitales situados en el mismo plano, por ejemplo $(d_{xy})^1(d_{x^2-y^2})^1$. La energía de los términos $^3T_{1g}(F)$, $^3T_{2g}$, $^3A_{2g}$ y $^3T_{1g}(P)$ se muestra en el lado derecho de la Figura 20.18; obsérvese el efecto que tiene aumentar la fuerza del campo. Partiendo de este diagrama y utilizando los mismos argumentos que para los iones d^1, d^4, d^6 y d^9, se puede obtener el diagrama de Orgel completo mostrado en la Figura 20.18. Para fortaleza de campo creciente, las líneas que describen los términos $T_{1g}(F)$ y $T_{1g}(P)$ (o T_1, dependiendo de si se trata de un caso octaédrico o tetraédrico) se curvan alejándose entre sí; hay interacción entre términos de la misma simetría y no está permitido el cruzamiento (*regla de no cruzamiento*). En la Figura 20.18, podemos ver por qué se observan tres absorciones en los espectros electrónicos de complejos octaédricos y tetraédricos d^2, d^3, d^7 y d^8; las transiciones se producen desde estados fundamentales a excitados y todas están permitidas por espín. Las transiciones desde un estado excitado a otro son posibles pero su probabilidad es tan baja que pueden ignorarse. La Figura 20.19 muestra ejemplos de espectros de complejos octaédricos de níquel(II) (d^8).

Para la configuración d^5 de alto espín, todas las transiciones están *prohibidas por espín* y las transiciones «*d-d*» que se obser-

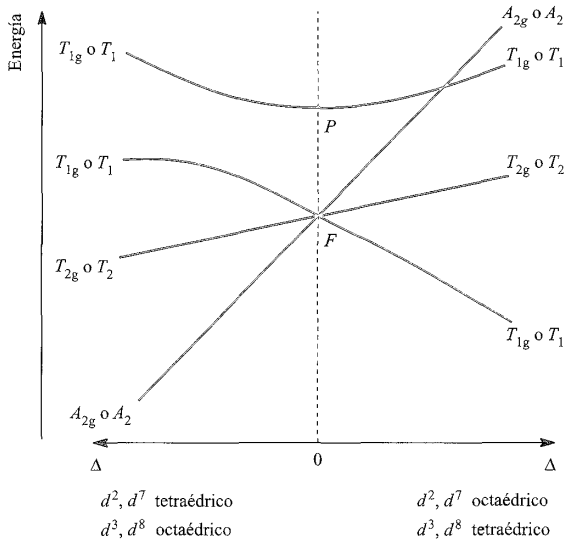


Fig. 20.18 Diagrama de Orgel para iones d^2, d^3, d^7 y d^8 (alto espín) en un campo octaédrico (para el cual son relevantes las notaciones T_{1g}, T_{2g} y A_{2g}) y tetraédrico (notaciones T_1, T_2 y A_2). La multiplicidad no se muestra porque depende de la configuración d^n, por ejemplo para el ion octaédrico d^2, son adecuadas la notaciones $^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$ y $^3A_{2g}$.

van son entre el estado fundamental ^6S y estados cuadruplete (tres electrones desapareados). Las absorciones asociadas son muy débiles.

Para una interpretación adecuada de las características de los espectros electrónicos, debe tenerse en cuenta la interacción interelectrónica y se necesitan parámetros adicionales a Δ_o para describir el espectro de forma cuantitativa. Existen los *parámetros de Racah* con los que nos encontraremos otra vez al describir los diagramas de Tanabe-Sugano. El cálculo de Δ_o a partir de espectros electrónicos es, por tanto, más difícil para iones d^2 (y d^n relacionados) que para d^1 (y d^6, etc.) y con frecuencia hay algo de incertidumbre asociada a los valores dados.

Ejemplo resuelto 20.4 Espectros electrónicos

El espectro electrónico de una disolución acuosa de $[Ni(en)_3]^{2+}$ presenta absorciones anchas con $\lambda_{max} \approx 325$, 550 y 900 nm. (a) Sugerir la asignación de las transiciones electrónicas. (b) ¿Qué bandas están en la región visible?

(a) $[Ni(en)_3]^{2+}$ es un complejo d^8 de Ni(II). A partir del diagrama de Orgel de la Figura 20.18 pueden asignarse las tres transiciones; las *longitudes de onda más bajas* corresponden a transiciones de *energía más elevada*:

900 nm se asigna a $^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$
550 nm se asigna a $^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$
325 nm se asigna a $^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$

(b) La región visible abarca ≈400-750 nm de manera que solo la absorción de 550 nm está en este rango (*véase*).

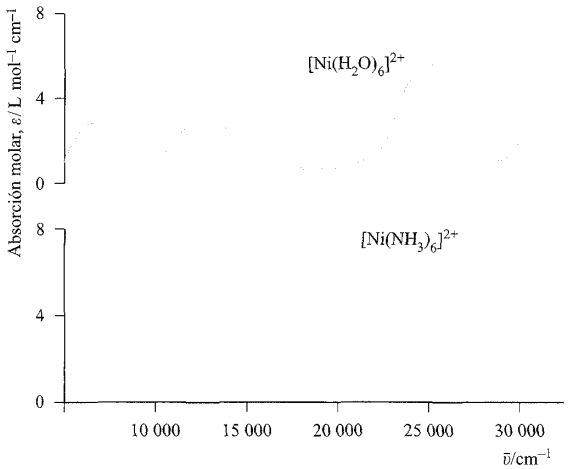


Fig. 20.19 Espectros electrónicos de $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (0.101 mol L^{-1}) y $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ (0.315 mol L^{-1} en disolución acuosa de NH_3) que muestran tres bandas de absorción. Los valores de absortividad molar, ε, están relacionados con la absorbancia por la ley de Beer-Lambert (Ecuación 20.8). [Esta figura está basada en datos proporcionados por Christian Reber; *véase*: M. Triest, G. Bussière, H. Bélisle and C. Reber (2000) *J. Chem. Ed.*, vol. 77, p. 670; http://jchemed.chem.wisc.edu/JCEWWW/Articles/JCENi/JCENi.html]

Ejercicios de autoevaluación

1. De las tres absorciones en $[Ni(en)_3]^{2+}$, ¿cuál está más cerca del extremo UV del espectro?
[*Respuesta* Consultar Apéndice 4]

2. La notación $^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ ¿indica una banda de absorción o de emisión? [*Respuesta* Consultar Cuadro 20.3]

3. ¿Por qué las tres absorciones para $[Ni(en)_3]^{2+}$ están (a) permitidas por espín y (b) prohibidas por Laporte?

Microestados

Al estudiar los espectros de complejos d^2 octaédricos, hemos recalcado los principios físicos que explican el número de bandas del espectro electrónico. Ahora vamos a presentar un tratamiento más formal que supone la construcción de una tabla de microestados (*véase*). La Tabla 20.5 muestra todas las combinaciones posibles de dos electrones *d* desapareados; para espines paralelos, los términos deben ser tripletes ($S = 1$) y además del estado fundamental ^3F, el único estado excitado es el ^3P. Se puede demostrar a partir de la teoría de grupos que en un campo octaédrico los términos *D*, *F* y *G*, pero no *S* y *P*, se desdoblan.

Término	Componentes en un campo octaédrico
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$E_g + T_{2g}$
F	$A_{2g} + T_{2g} + T_{1g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{2g} + T_{1g}$

Tabla 20.5 Tabla de microestados para dos electrones en un nivel *nd* ($l = 2$): valores de m_l (en cada columna) y los valores resultantes de M_L; cada electrón tiene $m_s = \frac{1}{2}$. Los microestados se agrupan para mostrar los valores de M_L correspondientes a los términos ^3F y ^3P.

m_l														
	−2				↑			↑	↑					↑
	−1			↑		↑			↑			↑		
	0		↑			↑		↑			↑			
	+1	↑									↑	↑		↑
	+2	↑	↑	↑	↑									
M_L		+3	+2	+1	0	−1	−2	−3			+1	0		−1
						^3F						^3P		

Desdoblamientos similares tienen lugar en un campo tetraédrico pero los indicadores *g* dados antes, ya no son aplicables. Para un ion d^2 en un campo octaédrico, los términos triplete posibles son $^3A_{2g}$, $^3T_{2g}$ y $^3T_{1g}$ derivados del término fundamental triplete ^3F y el $^3T_1$ derivado del término excitado triplete ^3P.

Diagramas de Tanabe-Sugano

Un tratamiento más avanzado de la energía de los estados electrónicos se encuentra en los *diagramas de Tanabe-Sugano*. La *energía del estado fundamental se toma como cero para cualquier* valor del campo y la energía de todos los demás términos y sus componentes se representa con respecto al término fundamental; si se produce un cambio en el término fundamental al aumentar la fuerza del campo, aparece una discontinuidad en el diagrama. La Figura 20.20 muestra el diagrama de Tanabe-Sugano para la configuración d^2 en un campo octaédrico; obsérvese que la energía y la intensidad del campo se expresan ambas en función del parámetro de Racah *B*. Los parámetros de Racah tienen en cuenta la repulsión interelectrónica: hay tres parámetros *A*, *B* y *C* aunque solo mencionaremos el *B*. La aplicación de los diagramas de Tanabe-Sugano se ilustra en el Ejemplo resuelto 20.5.

Ejemplo resuelto 20.5 Aplicación de los diagramas de Tanabe-Sugano

Las disoluciones acuosas de $[V(H_2O)_6]^{3+}$ muestran absorciones a 17 200 y 25 600 cm^{-1} asignadas a las transiciones $^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$ y $^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$. Estimar los valores de *B* y Δ_o para $[V(H_2O)_6]^{3+}$.

$[V(H_2O)_6]^{3+}$ es un ion d^2 y, por tanto, el diagrama de Tanabe-Sugano de la Figura 20.20 es adecuado. Es importante reconocer que con el diagrama solo pueden obtenerse valores aproximados de *B* y Δ_o.

Supongamos que las energías de transición son $E_2 = 25\,600$ cm^{-1} y $E_1 = 17\,200$ cm^{-1}.

Los valores de energías de transición no pueden obtenerse directamente a partir del diagrama de Tanabe-Sugano, pero puede obtenerse la relación de energías ya que:

$$\frac{\left(\frac{E_2}{B}\right)}{\left(\frac{E_1}{B}\right)} = \frac{E_2}{E_1}$$

De los datos de absorción observados:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{25\,600}{17\,200} = 1.49$$

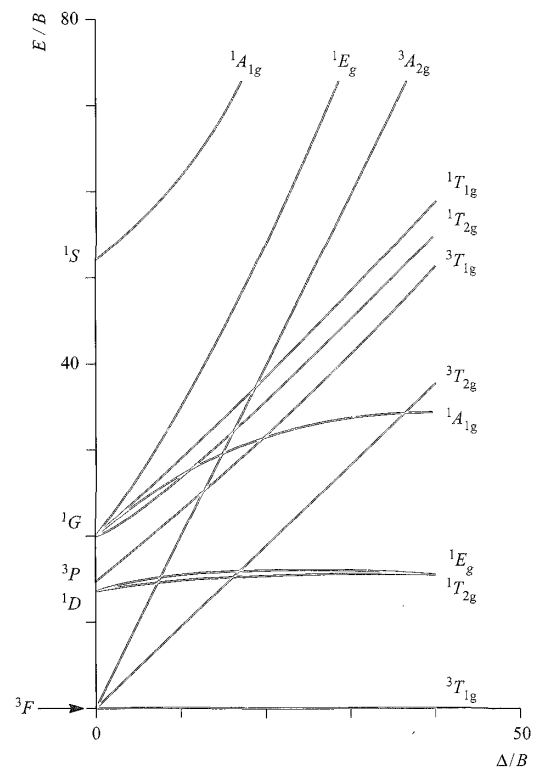


Fig. 20.20 Diagrama de Tanabe-Sugano para la configuración d^2 en un campo octaédrico.

Ahora continuamos por ensayo y error, buscando el valor de $\frac{\Delta_o}{B}$ que corresponda a una relación

$$\frac{\left(\frac{E_2}{B}\right)}{\left(\frac{E_1}{B}\right)} = 1.49$$

Puntos de ensayo:

cuando $\frac{\Delta_o}{B} = 20$, $\frac{\left(\frac{E_2}{B}\right)}{\left(\frac{E_1}{B}\right)} \approx \frac{32}{18} = 1.78$

cuando $\frac{\Delta_o}{B} = 30$, $\frac{\left(\frac{E_2}{B}\right)}{\left(\frac{E_1}{B}\right)} \approx \frac{41}{28} = 1.46$

cuando $\frac{\Delta_o}{B} = 29$, $\frac{\left(\frac{E_2}{B}\right)}{\left(\frac{E_1}{B}\right)} \approx \frac{40.0}{26.9} = 1.49$

Ésta es una respuesta *aproximada* pero ahora podemos estimar B y Δ_o de la manera siguiente:

- cuando $\frac{\Delta_o}{B} = 29$, tenemos $\frac{E_2}{B} \approx 40.0$ y como $E_2 = 25\,600$ cm^{-1}, $B \approx 640$ cm^{-1};
- cuando $\frac{\Delta_o}{B} = 29$, $\frac{E_1}{B} \approx 26.9$ y como $E_1 = 17\,200$ cm^{-1}, $B \approx 640$ cm^{-1}.

La sustitución del valor de B en $\frac{\Delta_o}{B} = 29$ nos da una estimación de $\Delta_o \approx 18\,600$ cm^{-1}.

Pueden utilizarse métodos precisos que implican expresiones matemáticas que pueden encontrarse en los textos avanzados recogidos al final del capítulo.

Ejercicios de autoevaluación

1. ¿Por qué son autoconsistentes los dos valores de B obtenidos anteriormente?
2. Para $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, puede determinarse el valor de Δ_o directamente a partir de λ_{max} en el espectro electrónico. ¿Por qué esto no es posible para $[V(H_2O)_6]^{3+}$ y la mayoría de iones octaédricos?

20.7 Evidencias de covalencia en el enlace metal-ligando

Efecto nefelauxético

En los complejos metálicos, hay pruebas de que se comparten electrones entre metal y ligando. Las energías de apareamiento son más bajas en complejos que en iones M^{n+} gaseosos, lo que indica que la repulsión interelectrónica es menor en los complejos y que el tamaño *efectivo* de los orbitales del metal ha aumentado; éste es el *efecto nefelauxético.*

Nefelauxético significa «expansión de la nube» (electrónica).

Para complejos con un ion metálico común, se encuentra que el efecto nefelauxético de los ligandos varía según una serie independiente del ion metálico:

$$F^- < H_2O < NH_3 < en < [ox]^{2-} < [NCS]^- < Cl^- < [CN]^- < Br^- < I^-$$

efecto nefelauxético creciente

Una serie nefelauxética para iones metálicos (independiente de los ligandos) es la siguiente:

$$Mn(II) < Ni(II) \approx Co(II) < Mo(II) < Re(IV) < Fe(III) < Ir(III) < Co(III) < Mn(IV)$$

efecto nefelauxético creciente

Pueden introducirse parámetros en el efecto nefelauxético, utilizando los valores mostrados en la Tabla 20.6 para estimar la reducción de la repulsión electrón-electrón al formarse el complejo. En la Ecuación 20.9, la repulsión interelectrónica en el complejo es el parámetro de Racah B (*véase* [illegible]); B_0 es la repulsión interelectrónica en el ion M^{n+} gaseoso.

$$\frac{B_0 - B}{B_0} \approx h_{\text{ligandos}} \times k_{\text{ion metálico}} \qquad (20.9)$$

El ejemplo resuelto y los ejercicios siguientes ilustran cómo se aplica la Ecuación 20.9.

Tabla 20.6 Valores seleccionados de h y k que se utilizan como parámetros en la serie nefelauxética; el Ejemplo resuelto 20.6 muestra su aplicación.

Ion metálico	k	Ligandos	h
Co(III)	0.35	6 Br^-	2.3
Rh(III)	0.28	6 Cl^-	2.0
Co(II)	0.24	6 $[CN]^-$	2.0
Fe(III)	0.24	3 en	1.5
Cr(III)	0.21	6 NH_3	1.4
Ni(II)	0.12	6 H_2O	1.0
Mn(II)	0.07	6 F^-	0.8

Ejemplo resuelto 20.6 Serie nefelauxética

Utilizando los datos de la Tabla 20.6, estimar la reducción en la repulsión interelectrónica al pasar del ion gaseoso Fe^{3+} a $[FeF_6]^{3-}$.

La reducción en la repulsión interelectrónica viene dada por:

$$\frac{B_0 - B}{B_0} \approx h_{\text{ligandos}} \times k_{\text{ion metálico}}$$

En la Tabla 20.6, los valores de h se refieren a un grupo de ligandos octaédrico.

Para $[FeF_6]^{3-}$:

$$\frac{B_0 - B}{B_0} \approx 0.8 \times 0.24 = 0.192$$

Por lo tanto, la reducción en la repulsión interelectrónica al pasar del ion gaseoso Fe^{3+} a $[FeF_6]^{3-}$ es $\approx 19\%$.

Ejercicios de autoevaluación

Consultar la Tabla 20.6.

1. Demostrar que la reducción en la repulsión interelectrónica al pasar del ion gaseoso Ni^{2+} a $[NiF_6]^{4-}$ es $\approx 10\%$.
2. Estimar la reducción en la repulsión interelectrónica al pasar del ion gaseoso Rh^{3+} a $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$. [*Respuesta* $\approx 39\%$]

Espectroscopía ESR

Pruebas adicionales de que se comparten electrones las proporciona la espectroscopía de resonancia de espín electrónico (ESR).[†] Los electrones desapareados se comportan como imanes y pueden alinearse de forma paralela a antiparalela con el campo magnético. La primera configuración tiene una energía ligeramente más baja que la última y las transiciones de una configuración a la otra pueden observarse aplicando radiación de radiofrecuencias. Si el ion metálico que lleva el electrón desapareado está unido a un ligando que contiene núcleos con número cuántico de espín nuclear, $I \neq 0$, se observa un desdoblamiento hiperfino de la señal ESR, lo que demuestra que el orbital ocupado por el electrón tiene tanto carácter de metal como de ligando, es decir, hay enlace covalente metal-ligando. Un ejemplo es el espectro ESR de $Na_2[IrCl_6]$ (paramagnético de bajo espín, d^5) registrado para una disolución sólida en $Na_2[PtCl_6]$ (diamagnético de bajo espín, d^6); éste es un experimento ESR clásico publicado en 1953.[‡]

20.8 Propiedades magnéticas

Susceptibilidad magnética y fórmula de solo contribución de espín

Comenzaremos el estudio de la magnetoquímica con la denominada *fórmula de solo contribución de espín*, una *aproximación* que tiene aplicaciones limitadas, pero útiles.

El paramagnetismo se origina por los electrones desapareados. Cada electrón tiene un momento magnético con un componente asociado con el momento angular de espín del electrón y (excepto cuando el número cuántico $l = 0$) un segundo componente asociado con el momento angular orbital. Para muchos complejos de iones metálicos de la primera fila del bloque *d* podemos ignorar el segundo componente y el momento magnético, μ, puede considerarse que está determinado por el número de electrones desapareados, n (Ecuaciones 20.10 y 20.11). Las dos ecuaciones están relacionadas porque el número cuántico de espín total $S = \frac{n}{2}$.

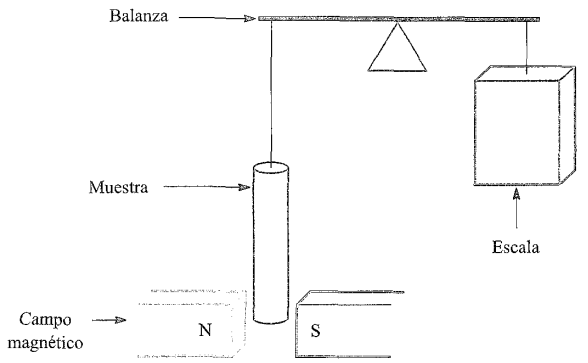


Fig. 20.21 Representación esquemática de una balanza de Gouy.

$$\mu(\text{solo espín}) = 2\sqrt{S(S+1)} \qquad (20.10)$$

$$\mu(\text{solo espín}) = \sqrt{n(n+2)} \qquad (20.11)$$

El *momento magnético efectivo*, μ_{ef}, puede obtenerse a partir de la *susceptibilidad magnética molar*, χ_m, medida experimentalmente y se expresa en magnetones de Bohr (μ_B) donde $1\mu_B = eh/4\pi m_e = 9.27 \times 10^{-24}$ J T^{-1}. La Ecuación 20.12 da la relación entre μ_{ef} y χ_m; utilizando unidades en el SI para las constantes, esta expresión se reduce a la Ecuación 20.13 en la cual χ_m está en cm^3 mol^{-1}. En el laboratorio, el uso continuo de unidades gausianas en magnetoquímica significa que lo que se mide es la *susceptibilidad irracional* y la Ecuación 20.14 es la que se aplica normalmente.*

$$\mu_{ef} = \sqrt{\frac{3k\chi_m T}{L\mu_0\mu_B{}^2}} \qquad (20.12)$$

donde k = constante de Boltzmann; L = número de Avogadro; μ_0 = permeabilidad del vacío; T = temperatura en kelvin.

$$\mu_{ef} = 0.7977\sqrt{\chi_m T} \qquad (20.13)$$

$$\mu_{ef} = 2.828\sqrt{\chi_m T} \text{ (para utilizar con unidades gausianas)} \qquad (20.14)$$

Pueden utilizarse varios métodos para medir χ_m: por ejemplo, la *balanza de Gouy* (Figura 20.21), la *balanza de Faraday* (que funciona de manera similar a la balanza de Gouy) y una técnica más reciente que utiliza un SQUID (*véase* Sección 9.14). El método de Gouy utiliza la interacción entre los electrones desapareados y un campo magnético; un material diamagnético es repelido por un campo magnético mientras que un material paramagnético es atraído a él. El compuesto de estudio se coloca

[†] Para detalles básicos de espectroscopía ESR (a la que también se hace referencia como EPR), *véase*: R. V. Parish (1990) *NMR, NQR, EPR and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester.

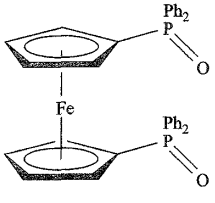
[‡] *Véase*: J. Owen and K. W. H. Stevens (1953) *Nature*, vol. 171, p. 836.

* Las unidades en magnetoquímica no son triviales; para una información detallada, *véase*: I. Mills *et al.* (1993) *IUPAC: Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 2nd edn, Blackwell Science, Oxford.

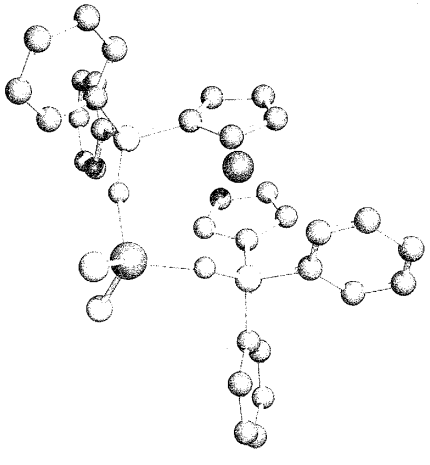
FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 20.7 Un complejo tetraédrico de Pd(II), paramagnético

En la **Sección 20.3** estudiamos por qué los complejos de Pd(II) y Pt(II) son plano-cuadrados basando nuestros argumentos en factores electrónicos. El níquel(II), por otra parte, forma tanto complejos plano-cuadrados como tetraédricos. Una geometría plano-cuadrada para la esfera de coordinación de un ion d^8 puede distinguirse fácilmente de una tetraédrica midiendo el momento magnético: los complejos plano-cuadrados son diamagnéticos mientras que los tetraédricos tienen dos electrones desapareados. Existe la tentación de ignorar la posibilidad de otras geometrías que no sean plano-cuadradas para complejos de Pd(II) y Pt(II) con coordinación 4 pero, en casos poco comunes, se observa la coordinación tetraédrica y da lugar a un complejo paramagnético. Un ejemplo es $[PdCl_2L]$ donde el ligando L es el derivado de ferroceno (*véase* **Sección 23.13**) mostrado debajo. El ligando se coordina a través de los dos *O* dadores y en el complejo (mostrado debajo con el átomo de Pd en marrón), el ángulo de enlace O–Pd–O es 104° y el ángulo Cl–Pd–Cl es 120°. Se cree que los efectos estéricos del ligando L fuerzan a que el entorno de coordinación del metal sea tetraédrico. El momento magnético efectivo de $[PdCl_2L]$ es 2.48 μ_B; aunque este valor es más pequeño de lo habitual para un complejo tetraédrico de Ni(II), todavía es consistente con dos electrones desapareados (Tabla 20.7).



Ligando L



Estructura de $[PdCl_2L]$

[Datos de difracción de rayos X: J. S. L. Yeo *et al.* (1999) *Chem. Commun.*, p. 1477]

en un tubo de vidrio suspendido de una balanza en la que se registra el peso de la muestra. El tubo se coloca de manera que un extremo de la muestra esté situado en el punto de flujo magnético máximo en un campo electromagnético mientras que el otro extremo está en un punto de bajo flujo. Inicialmente, el imán está desconectado pero al aplicar un campo magnético los compuestos paramagnéticos son atraídos al campo en una cantidad que depende del número de electrones desapareados. Se registra el cambio de peso provocado por el movimiento de la muestra en el campo y a partir de la fuerza asociada se puede calcular la susceptibilidad magnética del compuesto. El momento magnético efectivo se obtiene utilizando la Ecuación 20.14.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 20.8 Susceptibilidad magnética

Es importante distinguir entre las susceptibilidades magnéticas χ, χ_g y χ_m.

- La susceptibilidad por unidad de volumen es χ y es adimensional.
- La susceptibilidad másica es $\chi_g = \dfrac{\chi}{\rho}$ donde ρ es la densidad de la muestra; las unidades de χ_g son $m^3\ kg^{-1}$.
- La susceptibilidad molar es $\chi_m = \chi_g M$ (donde M es el peso molecular del compuesto) y tiene unidades en el SI $m^3\ mol^{-1}$.

Tabla 20.7 Valores de solo contribución de espín de μ_{ef} comparados con intervalos de los momentos magnéticos observados para complejos de alto espín de iones de la primera fila del bloque *d*.

Ion metálico	Configuración d^n	S	μ_{ef}(solo espín)/μ_B	Valores observados de μ_{ef}/μ_B
Sc^{3+}, Ti^{4+}	d^0	0	0	0
Ti^{3+}	d^1	1/2	1.73	1.7-1.8
V^{3+}	d^2	1	2.83	2.8-3.1
V^{2+}, Cr^{3+}	d^3	3/2	3.87	3.7-3.9
Cr^{2+}, Mn^{3+}	d^4	2	4.90	4.8-4.9
Mn^{2+}, Fe^{3+}	d^5	5/2	5.92	5.7-6.0
Fe^{2+}, Co^{3+}	d^6	2	4.90	5.0-5.6
Co^{2+}	d^7	3/2	3.87	4.3-5.2
Ni^{2+}	d^8	1	2.83	2.9-3.9
Cu^{2+}	d^9	1/2	1.73	1.9-2.1
Zn^{2+}	d^{10}	0	0	0

Para complejos metálicos en los que el número cuántico de espín S es el mismo que para el ion metálico gaseoso aislado, puede aplicarse la fórmula de solo contribución de espín (Ecuación 20.10 o 20.11) para obtener el número de electrones desapareados. La Tabla 20.7 da ejemplos en los cuales los valores medidos de μ_{ef} se correlacionan bastante bien con los obtenidos a partir de la fórmula de solo contribución de espín; obsérvese que todos los iones metálicos son de la *primera fila* del bloque *d*. El uso de la fórmula de solo contribución de espín permite determinar el número de electrones desapareados y da información acerca de, por ejemplo, el estado de oxidación del metal y si el complejo es de bajo o alto espín.

Ejemplo resuelto 20.7 Momentos magnéticos: fórmula de solo contribución de espín

A temperatura ambiente, el valor observado de μ_{ef} para $[Cr(en)_3]Br_2$ es 4.75 μ_B. ¿Es el complejo de alto o de bajo espín? (Abreviaturas de los ligandos: *véase* Tabla 6.7.)

$[Cr(en)_3]Br_2$ contiene el complejo octaédrico $[Cr(en)_3]^{2+}$ y un ion Cr^{2+} (d^4). El de bajo espín tendrá dos electrones desapareados ($n = 2$) y el de alto espín, cuatro ($n = 4$).

Suponiendo válida la fórmula de solo contribución de espín (metal de la primera fila, complejo octaédrico):

$$\mu(\text{solo contribución de espín}) = \sqrt{n(n+2)}$$

Para bajo espín: $\mu(\text{solo contribución de espín}) = \sqrt{8} = 2.83$

Para alto espín: $\mu(\text{solo contribución de espín}) = \sqrt{24} = 4.90$

El último está cerca del valor observado y es consistente con un complejo de alto espín.

Ejercicios de autoevaluación

1. Dado que (a 293 K) el valor observado de μ_{ef} para $[VCl_3(MeCN)_2]$ es 1.77 μ_B, deducir el número de electrones desapareados y confirmar que concuerda con el estado de oxidación del átomo de V.
2. A 298 K, el valor observado de μ_{ef} para $[Cr(NH_3)_6]Cl_2$ es 4.85 μ_B. Confirmar que el complejo es de alto espín.
3. A 300 K, el valor observado de μ_{ef} para $[V(NH_3)_6]Cl_2$ es 3.9 μ_B. Confirmar que esto corresponde a lo que se espera para un complejo d^3 octaédrico.

Contribuciones de espín y orbital al momento magnético

Todos los complejos paramagnéticos no obedecen, ni mucho menos, la fórmula de solo contribución de espín y hay que tener cuidado al utilizarla. A menudo ocurre que los momentos originados por *ambos*, momento angular orbital y de espín, contribuyen al momento magnético observado. Los detalles del esquema de acoplamiento de Russell-Saunders para obtener el número cuántico de momento angular total, J, a partir de los números cuánticos L y S se dan en el Cuadro 20.6, junto con la notación para los símbolos de los estados $^{(2S+1)}L_J$. La diferencia de energía entre niveles adyacentes con valores J de J' y $(J' + 1)$ viene dada por la expresión $(J' + 1)\lambda$ donde λ se denomina *constante de acoplamiento espín-órbita*. Para la configuración d^2, por ejemplo, el término ^3F en un campo octaédrico está desdoblado en los niveles $^3F_2$, $^3F_3$ y $^3F_4$, siendo la diferencia de energía entre pares sucesivos 3λ y 4λ respectivamente. En un campo magnético, cada nivel con un valor diferente de J se desdobla de nuevo para dar $(2J + 1)$ estados diferentes separados por $g_J\mu_B B_0$ donde g_J es una constante llamada factor de desdoblamiento de Landé y B_0 es el campo magnético; con estas pequeñísimas diferencias de energía entre estos estados es con las que está relacionada la ESR (también denominada resonancia paramagnética electrónica, EPR).† El patrón de desdoblamiento global para un ion d^2 se muestra en la Figura 20.22.

El valor de λ varía desde una fracción de cm^{-1} para los átomos muy ligeros hasta unos pocos miles de cm^{-1} para los más pesados.

† Para una introducción a la espectroscopía ESR, *véase* el Capítulo 5 en: R. V. Parish (1990) *NMR, NQR, EPR and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester.

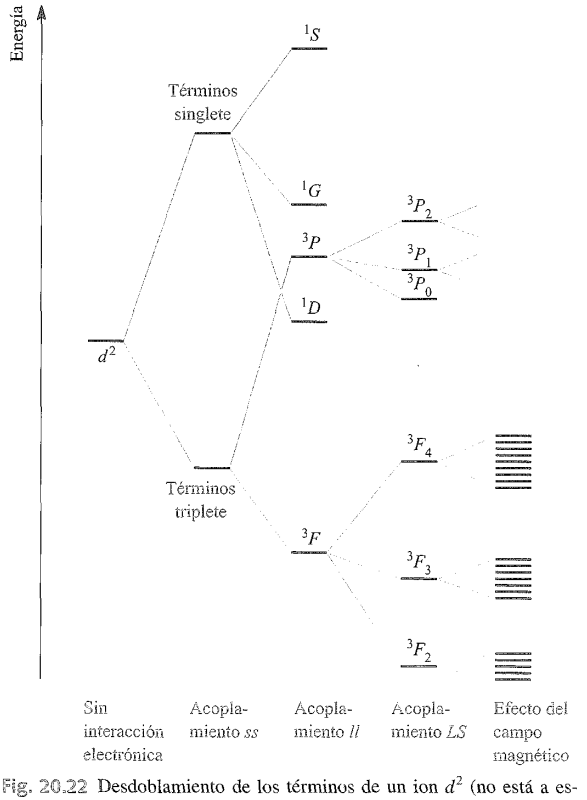


Fig. 20.22 Desdoblamiento de los términos de un ion d^2 (no está a escala).

La extensión en la que están poblados los estados con diferentes valores de J a temperatura ambiente, depende de lo grande que sea su separación comparada con la energía térmica disponible, kT; a 300 K, $kT \approx 200\ cm^{-1}$ o 2.6 kJ mol^{-1}. Puede demostrarse teóricamente que si la separación de los niveles de energía es grande, el momento magnético viene dado por la Ecuación 20.15. En sentido estricto, ésta se aplica solo a niveles de energía de los iones libres pero da valores para el momento magnético de iones lantánidos (para los cuales un valor típico de λ es 1000 cm^{-1}) que concuerdan bien con los valores observados (*véase*).

$$\left.\begin{aligned} \mu_{ef} &= g_J\sqrt{J(J+1)} \\ \text{donde} \quad g_J &= 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)} \end{aligned}\right\} \qquad (20.15)$$

Para iones metálicos del bloque *d*, la Ecuación 20.15 da resultados que se correlacionan mal con los datos experimentales (Tablas 20.7 y 20.8). Para muchos (pero no todos) iones metálicos de la primera fila, λ es muy pequeño y los momentos angulares orbital y de espín de los electrones funcionan de manera independiente. Para este caso, se ha obtenido la fórmula de van Vleck (Ecuación 20.16); en rigor, la Ecuación 20.16 se aplica a iones libres pero, en un ion complejo, el campo cristalino *anula* total o parcialmente el momento angular orbital. Los datos de las Tablas 20.7 y 20.8 revelan que no hay un buen ajuste entre los valores observados de μ_{ef} y los calculados a partir de la Ecuación 20.16.

$$\mu_{ef} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \qquad (20.16)$$

Si *no hay contribución* orbital, entonces la Ecuación 20.16 se reduce a la Ecuación 20.17 que es la fórmula de solo contribución de espín que vimos anteriormente. Cualquier ion para el que $L=0$ (por ejemplo, Mn^{2+} o Fe^{3+} d^5 de alto espín en los cuales cada orbital con $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$ está ocupado individualmente, dando $L = 0$) debería por tanto cumplir la Ecuación 20.17.

$$\mu_{ef} = \sqrt{4S(S+1)} = 2\sqrt{S(S+1)} \qquad (20.17)$$

Sin embargo, algunos otros iones complejos también cumplen la fórmula de solo contribución de espín (Tablas 20.7 y 20.8). Para que un electrón tenga momento angular orbital, debe ser posible transformar el orbital que ocupa en un orbital degenerado totalmente equivalente por rotación. El electrón entonces está, en efecto, girando alrededor del eje utilizado para la rotación del orbital. En un complejo octaédrico, por ejemplo, los tres orbitales t_{2g} pueden interconvertirse por rotaciones de 90°; así, un electrón en un orbital t_{2g} tiene momento angular orbital. Los orbitales e_g, que tienen diferente forma, no pueden interconvertirse y por tanto los electrones en orbitales e_g no tienen nunca momento angular orbital. Hay, sin embargo, otro factor a tener en

Tabla 20.8 Momentos magnéticos calculados para iones metálicos de la primera fila del bloque *d* en complejos de alto espín a temperatura ambiente. Compárense estos valores con los observados (Tabla 20.7).

Ion metálico	Término fundamental	μ_{ef}/μ_B calculado a partir de la Ecuación 20.15	μ_{ef}/μ_B calculado a partir de la Ecuación 20.16	μ_{ef}/μ_B calculado a partir de la Ecuación 20.17
Ti^{3+}	$^2D_{3/2}$	1.55	3.01	1.73
V^{3+}	$^3F_2$	1.63	4.49	2.83
V^{2+}, Cr^{3+}	$^4F_{3/2}$	0.70	5.21	3.87
Cr^{2+}, Mn^{3+}	$^5D_0$	0	5.50	4.90
Mn^{2+}, Fe^{3+}	$^6S_{5/2}$	5.92	5.92	5.92
Fe^{2+}, Co^{3+}	$^5D_4$	6.71	5.50	4.90
Co^{2+}	$^4F_{9/2}$	6.63	5.21	3.87
Ni^{2+}	$^3F_4$	5.59	4.49	2.83
Cu^{2+}	$^2D_{5/2}$	3.55	3.01	1.73

Tabla 20.9 Coeficientes de acoplamiento espín-órbita, λ, para iones metálicos de la primera fila del bloque *d* seleccionados.

Ion metálico	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
de configuración d^n	d^1	d^2	d^3	d^4	d^6	d^7	d^8	d^9
λ/cm^{-1}	155	105	90	88	−102	−177	−315	−830

cuenta: si todos los orbitales t_{2g} están ocupados individualmente, un electrón en, digamos, el orbital d_{xz} no puede ser transferido al orbital d_{xy} o d_{yz} porque estos ya contienen un electrón con el mismo número cuántico de espín que el electrón que llega. Si todos los orbitales t_{2g} están totalmente ocupados, la transferencia de electrones también es imposible. De ahí se deduce que en complejos octaédricos de alto espín, la contribución orbital al momento magnético es importante solo para las configuraciones t_{2g}^1, t_{2g}^2, $t_{2g}^4e_g^2$ y $t_{2g}^5e_g^2$. Para complejos tetraédricos, se demuestra de manera análoga que las configuraciones que originan una contribución orbital son $e^2t_2^1$, $e^2t_2^2$, $e^4t_2^4$ y $e^4t_2^5$. Estos resultados llevan a la conclusión de que un complejo octaédrico d^7 de alto espín debería tener un momento magnético mayor que el valor de solo contribución de espín de 3.87 μ_B pero un complejo tetraédrico d^7, no. Sin embargo, los valores observados de μ_{ef} para $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ y $[CoCl_4]^{2-}$ son 5.0 y 4.4 μ_B respectivamente, es decir, *ambos* complejos tienen momentos magnéticos mayores que μ(solo contribución de espín). El tercer factor que interviene es el *acoplamiento espín-órbita*.

El acoplamiento espín-órbita es un tema complicado y solo podemos mencionarlo brevemente aquí; para más detalles sobre el acoplamiento espín-órbita, *véanse* los textos avanzados recogidos en la lista de bibliografía adicional al final del capítulo. Como resultado de la mezcla de estados (que hemos ignorado hasta ahora), la teoría nos lleva a la Ecuación 20.18; ésta modifica la fórmula μ(solo contribución de espín) para tener en cuenta el acoplamiento espín-órbita y, aunque depende de Δ_o, se aplica también a los complejos tetraédricos.

$$\mu_{ef} = \mu(\text{solo espín})\left(1 - \frac{\alpha\lambda}{\Delta_o}\right) \qquad (20.18)$$

donde λ = constante de acoplamiento espín-órbita y α = constante que depende del término fundamental: $\alpha = 4$ para un estado fundamental *A* y $\alpha = 2$ para un estado fundamental *E*.

El enfoque sencillo de la Ecuación 20.18 no es aplicable a iones con estado fundamental *T*.

En la Tabla 20.9 se dan algunos valores de λ. Obsérvese que λ es positivo para capas menos que semillenas y negativo para capas que están más que semillenas. Así, los acoplamientos espín-órbita conducen a:

- $\mu_{ef} > \mu$(solo contribución de espín) para iones d^6, d^7, d^8 y d^9;
- $\mu_{ef} < \mu$(solo contribución de espín) para iones d^1, d^2, d^3 y d^4.

Ejemplo resuelto 20.8 Momentos magnéticos: acoplamiento espín-órbita

Calcular el valor de μ_{ef} para $[Ni(en)_3]^{2+}$ teniendo en cuenta el acoplamiento espín-órbita. Comparar la respuesta con μ(solo espín) y el valor de 3.16 μ_B observado experimentalmente para $[Ni(en)_3][SO_4]$. [Datos: *véanse* Tablas 20.2 y 20.9.]

Ni(II) octaédrico (d^8) tiene un estado fundamental $^3A_{2g}$. La ecuación necesaria es:

$$\mu_{ef} = \mu(\text{solo contribución de espín})\left(1 - \frac{4\lambda}{\Delta_o}\right)$$

$$\mu(\text{solo espín}) = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{8} = 2.83$$

A partir de la Tabla 20.2: $\Delta_o = 11\,500\ cm^{-1}$
A partir de la Tabla 20.9: $\lambda = -315\ cm^{-1}$

$$\mu_{ef} = 2.83\left(1 + \frac{4 \times 315}{11\,500}\right) = 3.14\,\mu_B$$

El valor calculado es apreciablemente mayor que μ(solo espín) como era de esperar para una configuración d^n con una capa más que semillena; concuerda bien con el valor experimental.

Ejercicios de autoevaluación

Utilizar los datos de las Tablas 20.2 y 20.9.

1. Calcular el valor de μ_{ef} para $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ teniendo en cuenta el acoplamiento espín-órbita. [*Respuesta* 3.16 μ_B]
2. Calcular el valor de μ_{ef} para $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ teniendo en cuenta el acoplamiento espín-órbita. [*Respuesta* 3.25 μ_B]

Un punto importante es que el acoplamiento espín-órbita por lo general es grande para iones metálicos de la segunda y tercera filas del bloque *d* y esto lleva a discrepancias grandes entre μ(solo espín) y los valores observados de μ_{ef}. Los complejos d^1 *cis*-$[NbBr_4(NCMe)_2]$ y *cis*-$[TaCl_4(NCMe)_2]$ ilustran este hecho claramente: los valores de μ_{ef} a temperatura ambiente son 1.27 y 0.45 μ_B respectivamente comparados con μ(solo espín) = 1.73 μ_B.

Efecto de la temperatura en μ_{ef}

Hasta ahora se han ignorado los efectos de la temperatura en μ_{ef}. Si un complejo cumple la ley de Curie (Ecuación 20.19), entonces μ_{ef} es independiente de la temperatura; esto se deduce de una combinación de las Ecuaciones 20.13 y 20.19.

$$\chi = \frac{C}{T} \qquad (20.19)$$

donde *C* = constante de Curie; *T* = temperatura en K.

Sin embargo la ley de Curie rara vez se cumple y por tanto es esencial dar la temperatura a la cual se ha medido un valor de

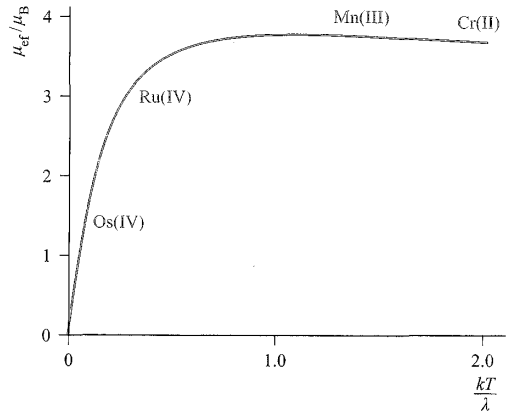


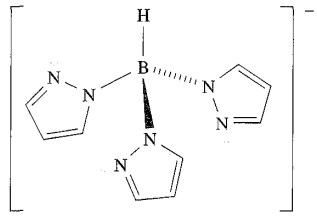
Fig. 20.23 Representación de Kotani para una configuración t_{2g}^4; λ es la constante de acoplamiento espín-órbita. En la curva se indican valores típicos de μ_{ef}(298 K) para Cr(II), Mn(III), Ru(IV) y Os(IV).

μ_{ef}. Para iones metálicos de la segunda y tercera filas del bloque *d* en particular, especificar *solo* un valor a temperatura ambiente de μ_{ef} normalmente no tiene sentido; cuando el acoplamiento espín-órbita es grande, μ_{ef} depende en gran medida de *T*. Para un configuración electrónica dada, la influencia de la temperatura en μ_{ef} puede verse en una *representación de Kotani* de μ_{ef} frente a kT/λ donde *k* es la constante de Boltzmann, *T* es la temperatura en K y λ es la constante de acoplamiento espín-órbita. Hay que recordar que λ es pequeña para iones metálicos de la primera fila, grande para un ion de la segunda fila y todavía mayor para un ion de la tercera fila. La Figura 20.23 muestra una representación de Kotani para una configuración t_{2g}^4; se indican cuatro puntos en la curva y corresponden a valores típicos de μ_{ef} (298 K) para complejos de Cr(II) y Mn(III), de la primera fila, y Ru(IV) y Os(IV), de la segunda y tercera filas, respectivamente. Los puntos a señalar a partir de estos datos son:

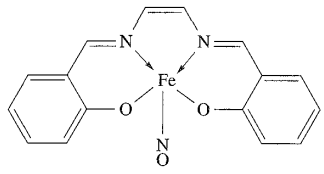
- como los puntos correspondientes a μ_{ef} (298 K) para iones metálicos de la primera fila están en la parte casi horizontal de la curva, un cambio de temperatura tiene poco efecto en μ_{ef};
- como los puntos relativos a μ_{ef} (298 K) para los iones metálicos más pesados están situados en la parte de la curva con gradiente más acusado, μ_{ef} es sensible a los cambios de temperatura; esto es así especialmente para Os(IV).

Transición de espín

La elección entre una configuración de bajo o alto espín para complejos d^4, d^5, d^6 y d^7 no siempre es única y a veces ocurre una *transición de espín*; ésta puede ser iniciada por un cambio de presión (por ejemplo, una transición de bajo a alto espín para $[Fe(CN)_5(NH_3)]^{3-}$ a presión elevada) o de temperatura (por ejemplo, los complejos $[Fe(phen)_2(NCS\text{-}N)_2]$ octaédrico, [Fe(**20.9**)$_2$] octaédrico y **20.10** piramidal de base cuadrada experimentan transiciones de bajo a alto espín a 175, 391 y 180 K, respectivamente). El cambio en el valor de μ_{ef} que acompaña la transición de espín puede ser gradual o abrupto (Figura 20.24).†



(20.9)



(20.10)

Ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo

Siempre que hemos mencionado las propiedades magnéticas hasta ahora, hemos supuesto que los centros metálicos no interaccionan entre sí (Figura 20.25a). Esto es así para sustancias en las que los centros paramagnéticos están bien separados entre sí por especies diamagnéticas; se dice que dichos sistemas están *magnéticamente diluidos*. Cuando las especies paramagnéticas están muy juntas (como en el metal en estado sólido) o están separadas por una especie que puede transmitir interacciones magnéticas (como en muchos óxidos, fluoruros y cloruros de metales del bloque *d*), los centros metálicos pueden interaccionar (*acoplarse*) entre sí. La interacción puede dar lugar a *ferromagnetismo* o *antiferromagnetismo* (Figuras 20.25b y 20.25c).

> En un material *ferromagnético*, grandes dominios de dipolos magnéticos están alineados en la misma dirección y sentido; en un material *antiferromagnético*, los dipolos magnéticos vecinos están alineados en sentido opuesto.

El ferromagnetismo conduce a un paramagnetismo muy incrementado como en el hierro metal a temperaturas de hasta 1041 K (la *temperatura de Curie*, T_C), por encima de la cual la energía térmica es suficiente para vencer el alineamiento prevaleciendo el comportamiento paramagnético normal. El antiferromagnetismo tiene lugar por debajo de la *temperatura de Néel*, T_N; al disminuir la temperatura, hay menos energía térmica disponi-

† Para una revisión sobre transiciones de espín en complejos de Fe(II), *véase*: P. Gutlich, Y. Garcia and H. A. Goodwin (2000) *Chemical Society Reviews*, vol. 29, p. 419. Se describe una aplicación de la transición de espín en «Moléculas con poca memoria»: O. Kahn (1999) *Chemistry in Britain*, vol. 35, número 2, p. 24.

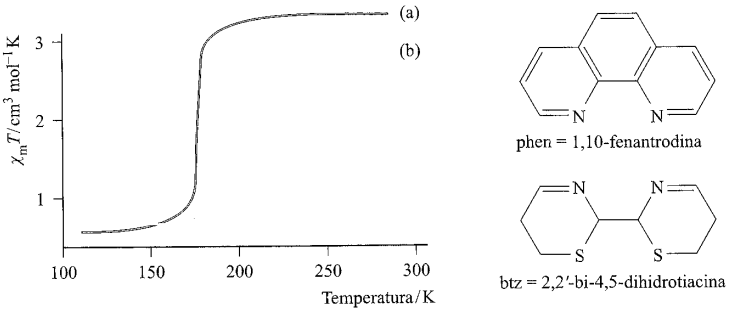
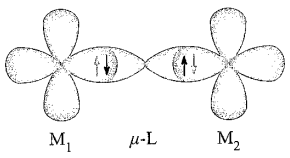


Fig. 20.24 Dependencia de los valores observados de μ_{ef} con la temperatura para (a) [Fe(phen)$_2$(NCS-*N*)$_2$] donde la transición de bajo a alto espín ocurre de manera abrupta a 175 K y (b) [Fe(btz)$_2$(NCS-*N*)$_2$] donde la transición de bajo a alto espín ocurre más gradualmente. Las abreviaturas de los ligandos se definen en la figura [datos: J.-A. Real *et al.* (1992) *Inorg. Chem.*, vol. 31, p. 4972]

ble y la susceptibilidad paramagnética cae rápidamente. El ejemplo clásico de antiferromagnetismo es el MnO que tiene una red tipo NaCl y una temperatura de Néel de 118 K. La difracción de neutrones es capaz de distinguir grupos de átomos con momentos magnéticos opuestos y revela que la celda unidad del MnO a 80 K es doble que la de 293 K; esto indica que en la celda unidad convencional (Figura 5.15), los átomos metálicos en vértices adyacentes tienen momentos opuestos a 80 K y que las celdas deben estar apiladas para producir la celda unidad «real». Puede darse un comportamiento más complejo si algunos momentos están alineados sistemáticamente de manera que se opongan a otros, pero el número relativo o los valores relativos de los momentos son tales que conducen a un momento magnético resultante finito: esto es el *ferrimagnetismo* y se representa esquemáticamente en la Figura 20.25d.

Cuando un ligando puente facilita el acoplamiento de los espines electrónicos de centros metálicos adyacentes, el mecanismo es de *superintercambio*. Esto se muestra esquemáticamente en el diagrama **20.11** en el cual los electrones desapareados del metal se representan en rojo.



(20.11)

En un mecanismo de *superintercambio*, el electrón desapareado del primer centro metálico, M_1, interacciona con un par de electrones apareados del ligando puente con el resultado de que el electrón desapareado de M_2 se alinea de forma antiparalela con respecto al de M_1.

20.9 Aspectos termodinámicos: energía de estabilización del campo de ligandos (EECL)

Tendencias en EECL

Hasta ahora, se ha considerado Δ_o (o Δ_t) solo como una cantidad obtenida a partir de la espectroscopía electrónica y que representa la energía necesaria para transferir un electrón de un nivel t_{2g} a uno e_g (o de un nivel e a uno t_2). Sin embargo, estos valores tienen importancia química. La Tabla 20.3 mostró la variación en la energía de estabilización del campo cristalino (EECC) para sistemas octaédricos de alto y bajo espín; la tendencia para sistemas de alto espín se repite en la Figura 20.26, donde se compara con la del campo tetraédrico, siendo expresado Δ_t como una fracción de Δ_o (*véase*). Hay que señalar el cambio de EECC a EECL a pasar de la Tabla 20.3 a la Figura 20.26; esto refleja el hecho de que ahora se trata de la *teoría del campo*

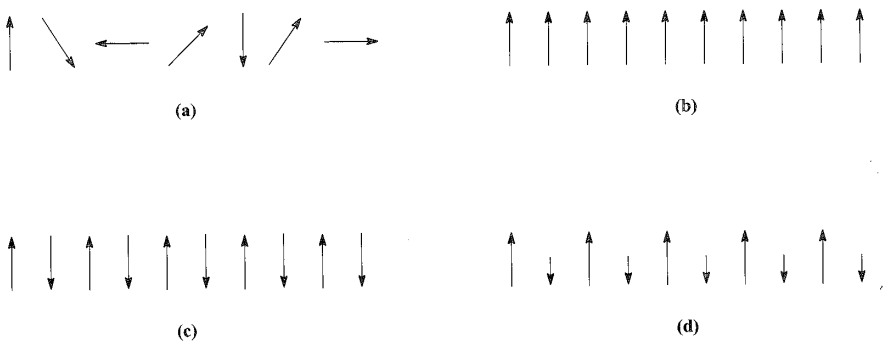


Fig. 20.25 Representación del (a) paramagnetismo, (b) ferromagnetismo, (c) antiferromagnetismo y (d) ferrimagnetismo.

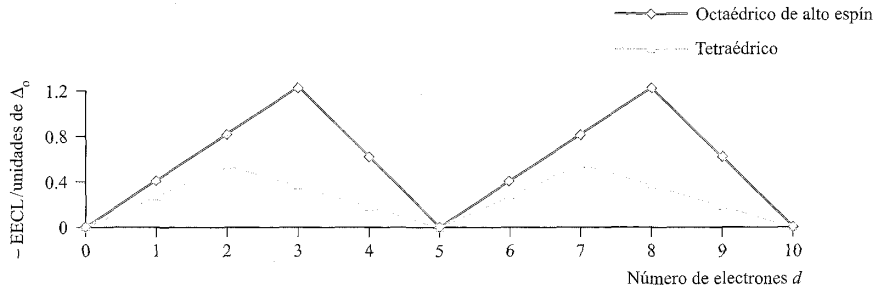


Fig. 20.26 Energía de estabilización del campo de ligandos en función de Δ_o para sistemas octaédricos de alto espín y para sistemas tetraédricos; se han ignorado los efectos de Jahn- Teller para configuraciones d^4 y d^9.

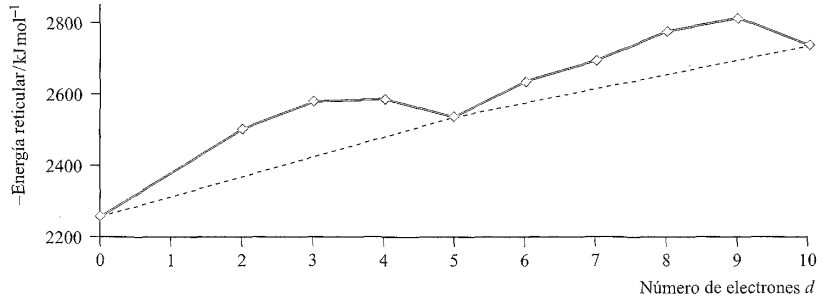


Fig. 20.27 Energía reticular (derivada de datos del ciclo de Born-Haber) para MCl_2 donde M es un metal de la primera fila del bloque d; el punto para d^0 corresponde a $CaCl_2$. No se dispone de datos para el escandio en el que el estado de oxidación estable es +3.

de ligandos y de la *energía de estabilización del campo de ligandos*. En la discusión que sigue, se considera la relación entre la tendencia observada en los valores de EECL y propiedades termodinámicas seleccionadas de compuestos de alto espín de metales del bloque *d*.

Energía reticular y energía de hidratación de iones M^{n+}

La Figura 20.27 muestra una representación de los datos experimentales de energías reticulares para cloruros de metal(II) de elementos de la primera fila del bloque *d*. En cada sal, el ion metálico es de alto espín y está en un ambiente octaédrico en el estado sólido.[†] La «doble joroba» en la Figura 20.27 recuerda la de la Figura 20.26, si bien con respecto a una línea de referencia que muestra un aumento general de la energía reticular al atravesar el periodo. Pueden obtenerse representaciones similares para especies como MF_2, MF_3 y $[MF_6]^{3-}$, pero para cada serie solo se dispone de datos limitados y no puede estudiarse la tendencia completa.

El agua es un ligando de campo débil y los iones $[M(H_2O)_6]^{2+}$ de metales de la primera fila son de alto espín. La relación entre la entalpía de hidratación absoluta de iones M^{2+} (*véase* [illegible]) y la configuración d^n se muestra en la Figura 20.28 y de nuevo se observa el aspecto de «doble joroba» de las Figuras 20.26 y 20.27.

Para cada representación en las Figuras 20.27 y 20.28, la desviación de la línea de referencia que une los puntos d^0, d^5 y d^{10} puede tomarse como una medida del valor «termoquímico de EECL». En general, la concordancia entre estos valores y los calculados a partir de Δ_o obtenidos de los datos de espectroscopía electrónica es bastante buena. Por ejemplo, para $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, los valores de EECL(termoquímico) y EECL(espectroscópico) son 120 y 126 kJ mol^{-1} respectivamente; este último viene de un cálculo de $1.2\Delta_o$ donde Δ_o se determina, a partir del espectro electrónico de $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, que es 8500 cm^{-1}. Tenemos que recalcar que este nivel de concordancia es casual; si estudiamos más detenidamente el problema nos daremos cuenta de que solo *parte* de la entalpía de hidratación medida puede ser atribuida a la primera esfera de coordinación de seis moléculas de H_2O y, además, las definiciones de EECL(termoquímico) y EECL(espectroscópico) no son estrictamente equivalentes. Como conclusión debemos considerar el punto importante de que por muy interesantes y útiles que sean las discusiones sobre gráficos de «doble joroba» para tratar la tendencia en la termodinámica de los complejos de alto espín, nunca son nada más que *aproximaciones*. Resulta crucial recordar que los términos EECL son solo una *pequeña parte* de la energía de interacción total (por lo general $< 10\%$).

[†] En sentido estricto, un modelo puramente electrostático no se cumple para los cloruros pero lo hemos incluido porque se dispone de más datos que para los fluoruros, para los cuales es más adecuado el modelo electrostático.

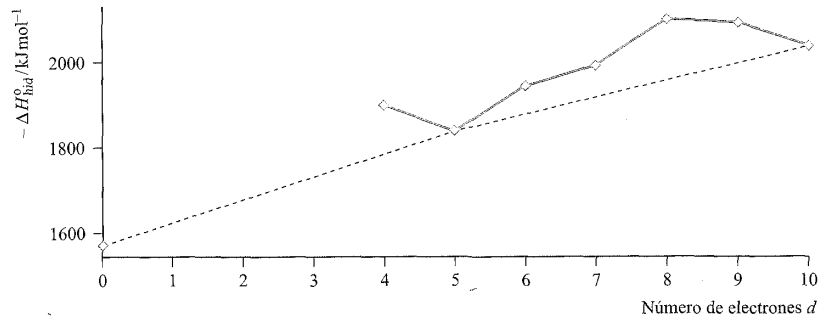


Fig. 20.28 Entalpía de hidratación absoluta para iones M^{2+} de metales de la primera fila; el punto para d^0 corresponde a Ca^{2+}. No hay datos disponibles para Sc^{2+}, Ti^{2+} y V^{2+}.

Coordinación octaédrica frente a tetraédrica: espinelas

La Figura 20.26 indica que, si todos los demás factores son iguales, los iones d^0, d^5 de alto espín y d^{10} no deberían tener preferencia por una coordinación tetraédrica u octaédrica y que la mayor preferencia para una coordinación octaédrica deberían tenerla los iones d^3 y d^8. En la práctica intervienen otros factores. Por ejemplo, el tamaño más pequeño de los complejos tetraédricos tiene como resultado una energía reticular y de solvatación más elevada; así, aunque Ni^{2+} (d^8) no forma complejos tetraédricos en disolución acuosa, lo hace en estado fundido y en medio no acuoso.

La distribución de iones metálicos entre posiciones tetraédricas y octaédricas en una espinela (*véase*) puede razonarse en términos de EECL. En una espinela normal $A^{II}B^{III}_2O_4$ las posiciones tetraédricas están ocupadas por los iones A^{2+} y las posiciones octaédricas, por los iones B^{3+}: $(A^{II})^{tet}(B^{III})^{oct}_2O_4$. En una espinela inversa, la distribución es $(B^{III})^{tet}(A^{II}B^{III})^{oct}O_4$. Para la espinela misma, A = Mg, B = Al. Si al menos uno de los cationes es del bloque *d*, la estructura inversa se observa con frecuencia (aunque de ninguna manera, siempre): $Zn^{II}Fe^{III}_2O_4$, $Fe^{II}Cr^{III}_2O_4$ y $Mn^{II}Mn^{III}_2O_4$ son espinelas normales mientras que $Ni^{II}Ga^{III}_2O_4$, $Co^{II}Fe^{III}_2O_4$ y $Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$ son espinelas inversas. Para explicar estas observaciones señalaremos en primer lugar lo siguiente:

- las constantes de Madelung para las redes de espinela y espinela inversa son normalmente casi iguales;
- la carga de los iones metálicos es independiente del entorno (una suposición);
- los valores de Δ_o para complejos de iones M^{3+} son considerablemente mayores que para los correspondientes complejos de iones M^{2+}.

Consideremos compuestos con estructura de espinela normal: en $Zn^{II}Fe^{III}_2O_4$ (d^{10} y d^5), EECL = 0 para cada ion; en $Fe^{II}Cr^{III}_2O_4$ (d^6 y d^3), Cr^{3+} tiene EECL mucho mayor en posición octaédrica que el Fe^{2+} de alto espín; en $Mn^{II}Mn^{III}_2O_4$ (d^5 y d^4), solo Mn^{3+} tiene EECL y es mayor en posición octaédrica que en tetraédrica. Ahora vamos a considerar algunas espinelas inversas: en $Ni^{II}Ga^{III}_2O_4$, solo Ni^{2+} (d^8) tiene EECL y es mayor en posición octaédrica; en $Co^{II}Fe^{III}_2O_4$ (d^7 y d^5) y $Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$ (d^6 y d^5), EECL = 0 para Fe^{3+} y de esta manera la preferencia es que Co^{2+} y Fe^{2+}, respectivamente, ocupen posiciones octaédricas. Aunque este argumento tiene peso, debemos señalar que la estructura observada no siempre está de acuerdo con las expectativas EECL, por ejemplo $Fe^{II}Al^{III}_2O_4$ es una espinela normal.

20.10 Aspectos termodinámicos: la serie de Irving-Williams

En disolución acuosa, el agua es sustituida por otros ligandos (Ecuación 20.20 y *véase*) y la posición del equilibrio estará relacionada con la diferencias entre dos EECL, ya que Δ_o depende del ligando.

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + [EDTA]^{4-} \rightleftharpoons [Ni(EDTA)]^{2-} + 6H_2O \qquad (20.20)$$

La Tabla 20.10 recoge constantes de estabilidad globales (*véase*) para complejos $[M(en)_3]^{2+}$ y $[M(EDTA)]^{2-}$ de alto espín para iones metálicos d^5 a d^{10} de la primera fila. Para un ligando y carga catiónica dados, ΔS° debe ser casi constante a lo largo de la serie y la variación de log β_6 debería ser aproxi-

Tabla 20.10 Constantes de estabilidad globales para complejos metálicos del bloque *d* de alto espín seleccionados.

Ion metálico	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
log β_6 para $[M(en)_3]^{2+}$	5.7	9.5	13.8	18.6	18.7	12.1
log β_6 para $[M(EDTA)]^{2-}$	13.8	14.3	16.3	18.6	18.7	16.1

madamente análoga a la tendencia en los valores de $-\Delta H^\circ$. La Tabla 20.10 muestra que la tendencia de d^5 a d^{10} sigue una «sola joroba», siendo el orden de log β_6 para los iones de alto espín:

$$Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$$

Esto se denomina la *serie de Irving-Williams* y se observa para una gran variedad de ligandos. La tendencia es una «joroba» con el pico en Cu^{2+} (d^9) y no en Ni^{2+} (d^8) como podría esperarse considerando EECL (Figura 20.26); aunque la variación en los valores de EECL es un factor que contribuye, no es el único. La tendencia en las constantes de estabilidad debería tener relación con la tendencia en los radios iónicos (*véase*); la secuencia en los valores de r_{ion} para iones de alto espín con coordinación 6 es:

$$Mn^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$$

Sería de esperar que r_{ion} disminuyese del Mn^{2+} al Zn^{2+} al aumentar Z_{ef}, pero una vez más se ve una dependencia de la configuración d^n, siendo Ni^{2+} el más pequeño. A su vez, esto predice el valor más elevado de log β_6 para Ni^{2+}. Entonces ¿por qué los complejos de cobre(II) son mucho más estables de lo esperado? La respuesta está en la distorsión de Jahn-Teller que experimenta un complejo d^9; los seis enlaces metal-ligando no son de la misma longitud y de esa manera el concepto de un radio iónico «fijo» para Cu^{2+} no es válido. En un complejo alargado (estructura **20.5**) como $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, hay cuatro enlaces Cu–O cortos y dos largos. La representación de constantes de estabilidad por etapas para el desplazamiento de ligandos H_2O por NH_3 en $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ se muestra en la Figura 20.29; para las cuatro primeras etapas de sustitución, la estabilidad del complejo es mayor para Cu^{2+} que para Ni^{2+}, lo que refleja la formación de cuatro enlaces Cu–N cortos (fuertes). El valor de log K_5 para Cu^{2+} es consistente con la formación de un enlace Cu–N débil (axial); log K_6 no puede medirse en disolución acuosa. La magnitud de la constante de estabilidad global para la complejación de Cu^{2+} está dominada por los valores de K_n para las cuatro primeras etapas y el hecho de que estas etapas de desplazamiento estén favorecidas termodinámicamente es lo que explica la posición del Cu^{2+} en la serie de Irving- Williams.

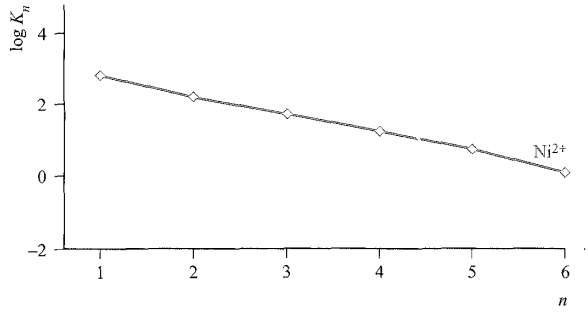


Fig. 20.29 Constantes de estabilidad por etapas (log K_n) para la sustitución de H_2O por NH_3 a partir de $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (d^8) y $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (d^9).

20.11 Aspectos termodinámicos: estados de oxidación en disolución acuosa

En las secciones anteriores hemos intentado, con algo de éxito, razonar la tendencia irregular en algunas propiedades termodinámicas de los metales de la primera fila del bloque *d*. Ahora vamos a considerar la variación de los valores de E° para el Equilibrio 20.21 (Tabla 19.1 y Figura 20.30); cuanto más negativo es el valor de E°, con menor facilidad se reduce M^{2+}.

$$M^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons M(s) \qquad (20.21)$$

Esto resultará un problema difícil. El agua es relativamente fácil de oxidar o reducir y, por lo tanto, el intervalo de estados de oxidación en el que pueden realizarse las medidas en condiciones acuosas es limitado, por ejemplo Sc(II) y Ti(II) desprenderían H_2. Los valores de E° (M^{2+}/M) están relacionados con los cambios de energía que acompañan los procesos:

$M(s) \rightarrow M(g)$	*atomización* (ΔH_a°)
$M(g) \rightarrow M^{2+}(g)$	*ionización* ($EI_1 + EI_2$)
$M^{2+}(g) \rightarrow M^{2+}(aq)$	*hidratación* (ΔH_{hid}°)

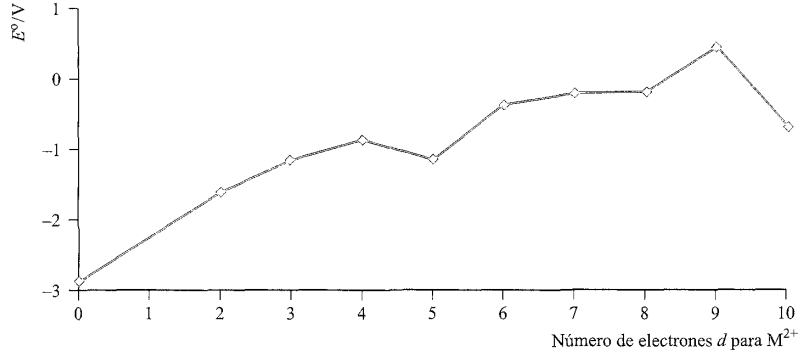


Fig. 20.30 Variación de los valores de E° (M^{2+}/M) en función de la configuración d^n para los metales de la primera fila; el punto para d^0 corresponde a M = Ca.

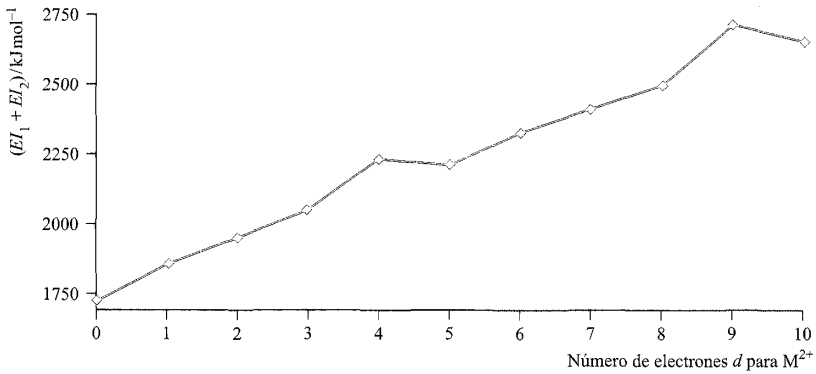


Fig. 20.31 Variación de la suma de la primera y segunda energía de ionización en función de la configuración d^n para los metales de la primera fila; el punto para d^0 corresponde a M = Ca.

Al atravesar la primera fila del bloque *d*, la tendencia general para ΔH°_{hid} es hacerse más negativa (Figura 20.28). Hay también un aumento sucesivo en la suma de las dos primeras energías de ionización, aunque con discontinuidades en Cr y Cu (Figura 20.31). Los valores de ΔH°_a varían de manera irregular y en un amplio intervalo, con un valor especialmente bajo para el zinc ( ). El efecto neto de todos estos factores es una variación irregular en los valores de $E^\circ(M^{2+}/M)$ a través de la fila y obviamente no merece la pena discutir las variaciones relativamente pequeñas de EECL.

Consideremos ahora las variaciones de $E^\circ(M^{3+}/M^{2+})$ a través de la fila. La entalpía de atomización ya no es relevante y nos afectan solo la tendencia en la tercera energía de ionización (Tabla 20.11) y la energía de hidratación de M^{2+} y M^{3+}. Los valores experimentales de $E^\circ(M^{3+}/M^{2+})$ (Tabla 20.11) se limitan a la mitad de la serie; Sc(II) y Ti(II) reducen el agua mientras que Ni(III), Cu(III) y Zn(III) la oxidan. En general, valores mayores de EI_3 corresponden a valores más positivos de E°; esto sugiere que un aumento constante de la diferencia entre la energía de hidratación de M^{3+} y M^{2+} (que se haría mayor al hacerse los iones más pequeños) está compensado por la variación en EI_3. El único par de metales para los cuales el cambio de E° parece fuera de escala es vanadio y cromo. El valor de EI_3 para Cr es 165 kJ mol^{-1} mayor que para V y así es más difícil oxidar Cr^{2+} *gaseoso* que V^{2+}. Sin embargo, en disolución acuosa Cr^{2+} es un reductor más fuerte que V^{2+}. Estas oxidaciones corresponden a cambios en la configuración electrónica de $d^3 \rightarrow d^2$ para V y $d^4 \rightarrow d^3$ para Cr. Los hexaacuo complejos de V^{2+}, V^{3+}, Cr^{2+} y Cr^{3+} son de alto espín; la oxidación de V^{2+} va acompañada de una *pérdida* de EECL (Tabla 20.3), mientras que hay una *ganancia* de EECL (es decir, más negativa) en la oxidación de Cr^{2+} (se ignoran consecuencias de poca importancia del efecto de Jahn-Teller). Utilizando los valores de Δ_o de la Tabla 20.2, estos cambios de EECL se expresan de la manera siguiente:

El cambio de EECL en la oxidación de V^{2+} es

$$-(1.2 \times 12\,400) \text{ a } -(0.8 \times 17\,850)$$
$$= -14\,880 \text{ a } -14\,280 \text{ cm}^{-1}$$
$$= +600 \text{ cm}^{-1}$$

El cambio de EECL en la oxidación de Cr^{2+} es

$$-(0.6 \times 14\,100) \text{ a } -(1.2 \times 17\,400)$$
$$= -8460 \text{ a } -20\,880 \text{ cm}^{-1}$$
$$= -12\,420 \text{ cm}^{-1}$$

La ganancia de EECL en la formación de Cr^{3+} corresponde a $\approx$150 kJ mol^{-1} y en buena parte cancela el efecto de la tercera energía de ionización. De esta manera, la aparente anomalía de $E^\circ(Cr^{3+}/Cr^{2+})$ puede explicarse principalmente en términos de efectos EECL, un logro considerable teniendo en cuenta la sencillez de la teoría.

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ❑ alto espín
- ❑ bajo espín
- ❑ complejo de orbital externo

Tabla 20.11 Potenciales de reducción estándar para el equilibrio $M^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons M^{2+}(aq)$ y valores de la tercera energía de ionización.

M	V	Cr	Mn	Fe	Co
E°/V	−0.26	−0.41	+1.54	+0.77	+1.92
EI_3/kJ mol^{-1}	2827	2992	3252	2962	3232

- ❑ complejo de orbital interno
- ❑ teoría del campo cristalino
- ❑ Δ_o, Δ_t ...
- ❑ ligando de campo débil
- ❑ ligando de campo fuerte
- ❑ serie espectroquímica
- ❑ energía de estabilización del campo cristalino (EECC)
- ❑ energía de apareamiento
- ❑ distorsión de Jahn-Teller
- ❑ ligando π dador
- ❑ ligando π aceptor
- ❑ regla de los 18 electrones
- ❑ transición «*d-d*»
- ❑ absorción de transferencia de carga
- ❑ λ_{max} y ε_{max} para una banda de absorción
- ❑ regla de selección: $\Delta S = 0$
- ❑ regla de selección: $\Delta l = \pm 1$
- ❑ acoplamiento vibrónico
- ❑ diagrama de Orgel
- ❑ tabla de microestados
- ❑ diagrama de Tanabe-Sugano
- ❑ efecto nefelauxético
- ❑ parámetro de Racah, *B*
- ❑ susceptibilidad magnética
- ❑ momento magnético efectivo
- ❑ fórmula de solo contribución de espín
- ❑ balanza de Gouy
- ❑ acoplamiento de Russell-Saunders
- ❑ constante de acoplamiento espín-órbita
- ❑ ley de Curie
- ❑ representación de Kotani
- ❑ transición de espín
- ❑ ferromagnetismo
- ❑ antiferromagnetismo
- ❑ ferrimagnetismo
- ❑ superintercambio
- ❑ energía de estabilización del campo de ligandos (EECL)

Bibliografía adicional

Textos que complementan este tratamiento

I. B. Bersuker (1996) *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds*, Wiley, New York.

M. Gerloch and E. C. Constable (1994) *Transition Metal Chemistry: the Valence Shell in d-Block Chemistry*, VCH, Weinheim.

J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter (1993) *Inorganic Chemistry*, 4th edn, Harper Collins, New York, Capítulo 11.

W. L. Jolly (1991) *Modern Inorganic Chemistry*, 2nd edn, McGraw-Hill, New York, Capítulos 15, 17 y 18.

S. F. A. Kettle (1996) *Physical Inorganic Chemistry*, Spektrum, Oxford.

Teorías del campo cristalino y de ligandos, espectros electrónicos y magnetismo: textos avanzados

B. N. Figgis (1966) *Introduction to Ligand Fields*, Interscience, New York.

M. Gerloch (1983) *Magnetism and Ligand Field Analysis*, Cambridge University Press, Cambridge.

M. Gerloch and R. C. Slade (1973) *Ligand Field Parameters*, Cambridge University Press, Cambridge.

D. A. Johnson and P. G. Nelson (1999) *Inorganic Chemistry*, vol. 38, p. 4949 – «Energía de estabilización del campo de ligandos de los hexaacuo complejos 3+ de la primera serie de transición».

A. F. Orchard (2003) *Magnetochemistry*, Oxford University Press, Oxford – Una descripción general del tema.

E. I. Solomon and A. B. P. Lever, eds (1999) *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy, Vol. 1 Methodology; Vol. 2 Applications and Case Studies*, Wiley, New York.

Problemas

20.1 Describir cómo podría aplicarse la teoría del campo cristalino para explicar por qué los cinco orbitales *d* en un complejo octaédrico no están degenerados. Incluir en la respuesta una explicación del «baricentro».

20.2 El espectro de absorción de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ exhibe una banda con $\lambda_{max} = 510$ nm. ¿Qué color de luz se absorbe y de qué color serán las disoluciones acuosas de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$?

20.3 Dibujar la estructura de los siguientes ligandos, destacar los átomos dadores y dar los modos de enlace probables (por ejemplo, monodentado): (a) en; (b) bpy; (c) $[CN]^-$; (d) $[N_3]^-$; (e) CO; (f) phen; (g) $[ox]^{2-}$; (h) $[NCS]^-$; (i) PMe_3.

20.4 Disponer los ligandos siguientes por orden de fortaleza de campo creciente: Br^-, F^-, $[CN]^-$, NH_3, $[OH]^-$, H_2O.

20.5 ¿Para qué miembro de los siguientes pares de complejos será Δ_o mayor y por qué: (a) $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$; (b) $[CrF_6]^{3-}$ y $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$; (c) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ y $[Fe(CN)_6]^{3-}$; (d) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Ni(en)_3]^{2+}$; (e) $[MnF_6]^{2-}$ y $[ReF_6]^{2-}$; (f) $[Co(en)_3]^{3+}$ y $[Rh(en)_3]^{3+}$?

20.6 (a) Explicar por qué no hay diferencia entre las disposición de bajo y de alto espín para un ion metálico d^8 octaédrico. (b) Discutir los factores que contribuyen a la preferencia para formar un complejo d^4 de alto o de bajo espín. (c) ¿Cómo se distinguirían experimentalmente las dos configuraciones de (b)?

20.7 Verificar los valores de EECC de la Tabla 20.3.

20.8 Para cada uno de los siguientes complejos, razonar el número de electrones desapareados observado (establecidos

según la fórmula): (a) $[Mn(CN)_6]^{4-}$ (1); (b) $[Mn(CN)_6]^{2-}$ (3); (c) $[Cr(en)_3]^{2+}$ (4); (d) $[Fe(ox)_3]^{3-}$ (5); (e) $[Pd(CN)_4]^{2-}$ (0); (f) $[CoCl_4]^{2-}$ (3); (g) $[NiBr_4]^{2-}$ (2).

20.9 (a) Explicar la forma de los diagramas de desdoblamiento de los orbitales *d* para complejos bipiramidal-trigonales y piramidal-cuadrados de fórmula ML_5 mostrados en la Figura 20.10. (b) ¿Qué sería de esperar en relación con las propiedades magnéticas de dichos complejos de Ni(II)?

20.10 (a) ¿Qué se entiende por *efecto nefelauxético*? (b) Colocar los siguientes ligandos por orden de efecto nefelauxético creciente: H_2O, I^-, F^-, en, $[CN]^-$, NH_3.

20.11 Razonar cada una de las siguientes observaciones:
(a) El ion $[CoCl_4]^{2-}$ es un tetraedro regular pero $[CuCl_4]^{2-}$ tiene una estructura tetraédrica aplanada.
(b) El espectro electrónico de $[CoF_6]^{3-}$ contiene dos bandas con máximos a 11 500 y 14 500 cm^{-1}.

20.12 (a) Preparar una tabla de microestados para mostrar que el término fundamental para el ion d^1 es el singlete ^2D. ¿Cuáles son los componentes de este término en un campo tetraédrico? (b) Repetir el proceso para un ion d^2 y demostrar que los términos fundamental y excitado son ^3F y ^3P. ¿Cuáles son los componentes de estos términos en los campos tetraédrico y octaédrico?

20.13 (a) En la Figura 20.19, convertir la escala de números de onda a nm. (b) ¿Qué parte de la escala corresponde al rango visible? (c) ¿Cuál sería la predicción para los colores de $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$? (d) ¿Son los espectros de la Figura 20.19 consistentes con la posición relativa de H_2O y NH_3 en la serie espectroquímica?

20.14 (a) ¿Cuántas bandas «*d-d*» sería de esperar que apareciesen en el espectro electrónico de un complejo octaédrico de Cr(III)? (b) Explicar la observación de que el color de *trans*-$[Co(en)_2F_2]^+$ es menos intenso que el de *cis*-$[Co(en)_2F_2]^+$ y *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$.

20.15 Obtener x en las fórmulas de los siguientes complejos determinando el estado de oxidación del metal a partir de los valores experimentales de μ_{ef}: (a) $[VCl_x(bpy)]$, 1.77 μ_B; (b) $K_x[V(ox)_3]$, 2.80 μ_B; (c) $[Mn(CN)_6]^{x-}$, 3.94 μ_B. ¿Qué suposición se ha hecho y hasta qué punto es válida?

20.16 Explicar por qué en los complejos octaédricos de ato espín, la contribución orbital al momento magnético solo es importante para las configuraciones d^1, d^2, d^6 y d^7.

20.17 El momento magnético observado para $K_3[TiF_6]$ es 1.70 μ_B. (a) Calcular μ(solo espín) para este complejo. (b) ¿Cómo puede mejorarse esta estimación?

20.18 Comentar la observación de que los complejos octaédricos de Ni(II) tienen momentos magnéticos en el rango 2.9-3.4 μ_B, los complejos tetraédricos de Ni(II) tienen momentos de hasta $\approx$4.1 μ_B y los complejos plano-cuadrados de Ni(II) son diamagnéticos.

20.19 (a) Utilizando los datos del Apéndice 6, dibujar un gráfico para demostrar cómo varían los radios iónicos de los iones M^{2+} de alto espín con coordinación 6 de la primera fila del bloque *d* con la configuración d^n. (b) Explicar brevemente otras propiedades de estos iones metálicos que muestren tendencias relacionadas.

20.20 Se han calculado los valores de Δ_o para $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ de alto espín por métodos espectroscópicos, siendo 8500 y 21 000 cm^{-1}, respectivamente. Suponiendo que estos valores también se cumplen para las redes de los óxidos, predecir si $Ni^{III}Mn^{III}_2O_4$ tendrá estructura de espinela normal o inversa. ¿Qué factores pueden hacer que esta predicción no sea fiable?

20.21 Explicar cada una de las siguientes observaciones:
(a) Aunque Co^{2+}(aq) forma el complejo tetraédrico $[CoCl_4]^{2-}$ al tratarlo con HCl concentrado, Ni^{2+}(aq) no forma un complejo similar.
(b) E° para la semirreacción:
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$ depende del pH de la disolución, siendo más positivo en medio fuertemente ácido.
(c) E° para el par Mn^{3+}/Mn^{2+} es mucho más positivo que para Cr^{3+}/Cr^{2+} o Fe^{3+}/Fe^{2+}.

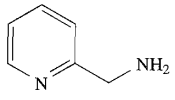
Problemas generales

20.22 (a) Explicar claramente por qué, bajo la influencia de un campo cristalino octaédrico, la energía del orbital d_{z^2} se eleva mientras que la del orbital d_{xz} disminuye. Decir cómo se ve afectada la energía de los otros tres orbitales *d*. ¿Con respecto a qué sube o baja la energía de los orbitales?
(b) ¿Cuál es el orden esperado de los valores de Δ_o para $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ y $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Razonar la respuesta.
(c) ¿Es de esperar que haya una contribución orbital al momento magnético de un complejo d^8 tetraédrico? Dar una explicación para la respuesta.

20.23 (a) Decir cuál o cuáles de los siguientes compuestos experimentaría una distorsión de Jahn-Teller: $[CrI_6]^{4-}$, $[Cr(CN)_6]^{4-}$, $[CoF_6]^{3-}$ y $[Mn(ox)_3]^{3-}$. Razonar la respuesta.
(b) $[Et_4N]_2[NiBr_4]$ es paramagnético, pero $K_2[PdBr_4]$ es diamagnético. Razonar estas observaciones.
(c) Utilizando un enfoque OM sencillo, explicar qué le ocurre a la energía de los orbitales *d* del metal al formarse un complejo con enlace σ como $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

20.24 El ligando **20.12** forma un complejo octaédrico, $[Fe(\mathbf{20.12})_3]^{2+}$. (a) Dibujar diagramas que demuestren qué isómeros son posibles. (b) $[Fe(\mathbf{20.12})_3]Cl_2$ exhibe

transición de espín a 120 K. Explicar claramente qué significa esta afirmación.



(20.12)

20.25 (a) Los valores de ε_{max} para la absorción más intensa en el espectro electrónico de $[CoCl_4]^{2-}$ y $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ difieren por un factor de aproximadamente 100. Comentar esta observación y establecer qué complejo es de esperar que exhiba el valor de ε_{max} más elevado.

(b) En el espectro electrónico de una disolución que contiene $[V(H_2O)_6]^{3+}$, se observan dos bandas a 17 200 y 25 600 cm^{-1}. No se observa absorción para la transición $^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$. Sugerir una razón para esto y asignar las dos absorciones observadas.

(c) $[NiCl_2(PPh_2CH_2Ph)_2]$ cristalino, rojo, es diamagnético. Al calentarlo a 387 K durante 2 horas, se obtiene una forma verde azulada del complejo que tiene un momento magnético de 3.18 μ_B a 295 K. Sugerir una explicación para estas observaciones y dibujar la estructura de los complejos, comentando la posible isomería.

20.26 (a) Una representación de Kotani para la configuración $t_{2g}^{\ 1}$ consiste en una curva similar a la de la Figura 20.23, pero igualándose a $\mu_{ef} \approx 1.8\ \mu_B$ cuando $kT/\lambda \approx 1.0$. Sugerir dos iones metálicos que puedan poseer valores de μ_{ef} a temperatura ambiente (i) en la parte casi horizontal de la curva y (ii) en la parte más pronunciada de la curva con $\mu_{ef} < 0.5$. Para los cuatro iones metálicos elegidos, ¿cómo se espera que se vea afectado μ_{ef} por un aumento de temperatura?

(b) Clasificar los siguientes ligandos como solo σ dador, π dador y π aceptor: F^-, CO y NH_3. Para cada ligando, establecer qué orbitales intervienen en la formación de enlaces σ o π con el ion metálico en un complejo octaédrico. Proporcionar diagramas que ilustren el solapamiento entre orbitales adecuados del metal y orbitales del grupo de ligandos.

Capítulo 21

Química de los metales del bloque *d*: metales de la primera fila

TEMAS

- Abundancia, extracción y usos
- Propiedades físicas
- Química inorgánica

1-2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13-18
bloque *s*											bloque *p*
	Sc	Ti	V	Cr	Mb	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	

21.1 Introducción

Es mejor estudiar la química de los metales de la primera fila del bloque *d* separadamente de la de los metales de la segunda y tercera filas por varias razones, entre las que se encuentran las siguientes:

- la química del primer miembro de una tríada es diferente a la de los dos metales más pesados, por ejemplo la química de Zr y Hf es análoga pero la del Ti es diferente;
- los espectros electrónicos y las propiedades magnéticas de muchos complejos de los metales de la primera fila a menudo pueden razonarse utilizando la teoría del campo cristalino de ligandos, pero los efectos del acoplamiento espín-órbita son más importantes para los metales más pesados (*véanse* y);
- los complejos de los iones metálicos más pesados muestran un intervalo más amplio de números de coordinación que los de sus congéneres de la primera fila;
- la tendencia en los estados oxidación ( ) no es consistente para todos los miembros de una tríada, por ejemplo aunque el estado de oxidación *máximo* de Cr, Mo y W es +6, su estabilidad es mayor para Mo y W que para Cr;
- el enlace metal-metal es más importante para los metales más pesados que para los de la primera fila.

En este capítulo se hace hincapié en la química inorgánica y de coordinación; los complejos organometálicos se estudian en el Capítulo 23.

21.2 Abundancia, extracción y usos

La Figura 21.1 muestra la abundancia relativa de los metales de la primera fila del bloque *d* en la corteza terrestre. El *escandio* se encuentra como un componente raro en una variedad de minerales. Su principal fuente es la *thortveitita* $(Sc,Y)_2Si_2O_7$ (un raro mineral que se encuentra en Escandinavia) y también puede extraerse de los residuos del procesado del uranio. Los usos del escandio son limitados; es un componente de luces de alta intensidad.

La principal mena de *titanio* es la ilmenita ($FeTiO_3$) y también se encuentra en tres formas de TiO_2 (*anatasa*, *rutilo* y *brooquita*) y *perovsquita* ($CaTiO_3$, Figura 5.23). La estructura de anatasa, rutilo y brooquita se diferencia en lo siguiente: mientras que la red del rutilo (Figura 5.21) está basada en una disposición hcp de iones O^{2-} con la mitad de los huecos octaédricos ocupados por centros de Ti(IV), la de anatasa y brooquita contiene una disposición ccp de iones O^{2-}. El titanio está presente en los meteoritos; las muestras de rocas de la misión lunar Apolo 17 contienen $\approx$12% de Ti. La producción de Ti implica la conversión del rutilo o la ilmenita en $TiCl_4$ (calentando en una corriente de Cl_2 a 1200 K en presencia de coque) seguido de reducción utilizando Mg. El óxido de titanio(IV) también se purifica vía $TiCl_4$ en el «proceso cloruro» (*véase*). El titanio metal es resistente a la corrosión a temperatura ambiente y es ligero y fuerte, propiedades que lo hacen valioso como componente de aleaciones, por ejemplo para la construcción de aviones. Los imanes superconductores (utilizados, por ejemplo, en el equipamiento de RMI, *véase*) contienen conductores multinucleares de NbTi.

El *vanadio* se encuentra en varios minerales incluyendo *vanadinita* ($Pb_5(VO_4)_3Cl$), *carnotita* ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$), *roscoelita* (una mica que contiene vanadio) y el polisulfuro *patronita* (VS_4). También se encuentra en la roca fosfórica (*véase*) y en algunos depósitos de petróleo crudo. No se explota directamente y la extracción del vanadio está asociada a la de otros metales. La tostación de la menas de vanadio con Na_2CO_3 da $NaVO_3$ soluble en agua y a partir de las disoluciones

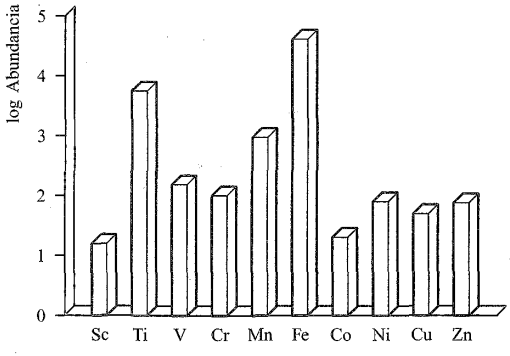


Fig. 21.1 Abundancia relativa de los metales de la primera fila del bloque *d* en la corteza terrestre. Los datos se representan en escala logarítmica y las unidades de abundancia son partes por millón (ppm).

de esta sal puede precipitar $[NH_4][VO_3]$, moderadamente soluble. Éste se calienta para dar V_2O_5 cuya reducción con Ca proporciona V. La industria del acero consume aproximadamente un 85% de las existencias mundiales de V y el *ferrovanadio* (utilizado para aceros resistentes) se prepara por reducción de una mezcla de V_2O_5 y Fe_2O_3 con Al; los aceros al vanadio se utilizan para muelles y para herramientas de corte. El óxido de vanadio(V) se utiliza como catalizador en la oxidación de SO_2 a SO_3 (*véase*) y de naftaleno a ácido ftálico.

La principal mena de *cromo* es la *cromita* ($FeCr_2O_4$) que tiene una estructura de espinela normal (*véase* y). La cromita se reduce con carbono para producir *ferrocromo* para la industria del acero; los aceros inoxidables contienen Cr para aumentar su resistencia a la corrosión (*véase*). Para la producción de Cr metal, se funde la cromita con Na_2CO_3 en presencia de aire (Ecuación 21.1) para dar Na_2CrO_4 soluble en agua y Fe_2O_3 insoluble. La extracción con agua, seguida de acidificación con H_2SO_4 da una disolución de la cual puede cristalizarse $Na_2Cr_2O_7$. Las Ecuaciones 21.2 y 21.3 muestran las dos etapas finales de la producción.

$$4FeCr_2O_4 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 \rightarrow 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2 \quad (21.1)$$

$$Na_2Cr_2O_7 + 2C \xrightarrow{\Delta} Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO \quad (21.2)$$

$$Cr_2O_3 + 2Al \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3 + 2Cr \quad (21.3)$$

La resistencia a la corrosión del Cr lleva a su uso generalizado como recubrimiento protector (*chapado de cromo*); el metal se deposita por electrólisis de $Cr_2(SO_4)_3$ acuoso, obtenido disolviendo Cr_2O_3 en H_2SO_4. Después de la industria del acero, el siguiente consumidor importante de Cr (≈25%) es la industria química; entre las aplicaciones se encuentran pigmentos (por ejemplo, amarillo de cromo), agentes para el curtido, mordientes, catalizadores y agentes oxidantes. La cromita se utiliza como material refractario (*véase*), por ejemplo en ladrillos refractarios y revestimiento de hornos. Los compuestos de cromo son tóxicos; los cromatos son corrosivos para la piel.

En la naturaleza se encuentran varios óxidos de *manganeso*, siendo el más importante la *pirolusita* (β-MnO_2); Sudáfrica tiene

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

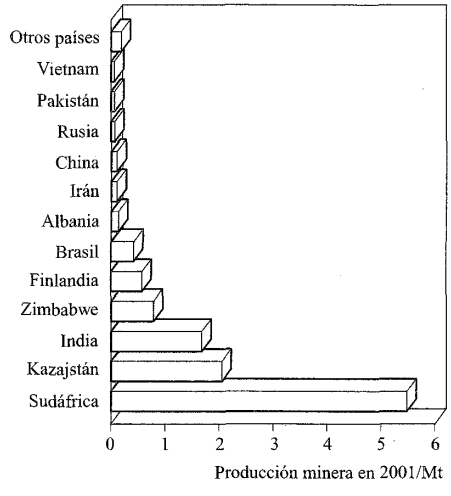
Cuadro 21.1 Cromo: recursos y reciclado

Aproximadamente el 75% de la reserva mundial de mena de cromo está en Sudáfrica y el gráfico de barras ilustra el dominio de Sudáfrica en la producción mundial de cromita.

Los países industriales de Europa y Norteamérica deben depender del suministro de la mena de cromo del extranjero; EEUU consume ≈14% de la producción mundial. Debido a que el cromo es un metal de vital importancia para la economía, las reservas gubernamentales en EEUU se consideran una estrategia importante para asegurar el suministro en periodos de actividad militar. La mena de cromo se convierte en ferroaleaciones de cromo (para acero inoxidable y otras aleaciones), materiales refractarios que contienen cromita y productos químicos de cromo. Las aplicaciones comerciales más importantes de estos últimos son para pigmentos, curtido del cuero y conservantes de la madera.

El reciclado de la chatarra de acero inoxidable como fuente de Cr es una importante fuente secundaria; en EEUU se recicló ≈37% en 2001.

[Datos: US Geological Survey.]



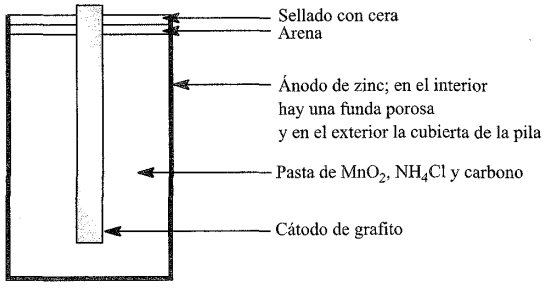


Fig. 21.2 Representación esquemática de la batería de pila seca (versión «ácida»).

el 80% de las reservas mundiales de mena pero la producción minera en China, Sudáfrica y Ucrania está en la actualidad a niveles similares. Actualmente el Mn se recicla poco. Se han descubierto nódulos de manganeso que contienen hasta un 24% del metal en el fondo del océano. El principal uso del elemento es en la industria del acero; la pirolusita se mezcla con Fe_2O_3 y se reduce con coque para dar *ferromanganeso* ($\approx$80% Mn). Casi todos los aceros contienen algo de Mn; los de alto contenido en Mn (hasta el 12%) poseen una resistencia muy elevada al choque y al desgaste y son adecuados para maquinaria de prensar, moler y excavar. El manganeso metal se produce por electrólisis de disoluciones de $MnSO_4$. El óxido de manganeso(IV) se utiliza en baterías de pila seca. La Figura 21.2 muestra la pila Leclanché (la pila «ácida»); en la versión «alcalina» de larga duración, NaOH o KOH sustituyen al NH_4Cl. El fuerte poder oxidante del $KMnO_4$ hace de él un compuesto químico importante (*véase*); el Mn es un elemento traza esencial para las plantas y a los fertilizantes se les añaden pequeñas cantidades de $MnSO_4$.

El *hierro* es el metal más importante de todos y es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre. Se cree que el núcleo de la Tierra está formado principalmente por hierro y es el principal constituyente de los meteoritos metálicos. Las menas más importantes son *hematitas* (α-Fe_2O_3), *magnetita* (Fe_3O_4), *siderita* ($FeCO_3$), *goethita* (α-Fe(O)OH) y *lepidocrocita* (γ-Fe(O)OH). Aunque la *pirita de hierro* (FeS_2) y la *calcopirita* ($CuFeS_2$) son comunes, su alto contenido en azufre las hace inadecuadas para la producción de Fe. El Fe puro (preparado por reducción de los óxidos con H_2) es reactivo y se corroe rápidamente; el hierro finamente dividido es pirofórico. Aunque el hierro *puro* no es de importancia comercial, la producción de acero se lleva a cabo a gran escala (*véanse* , y). El óxido de hierro(III) α se utiliza como un agente de pulido y afilado y en la formación de ferritas (*véase*); los óxidos de hierro son importantes pigmentos comerciales: α-Fe_2O_3 (rojo), γ-Fe_2O_3 (marrón rojizo), Fe_3O_4 (negro) y Fe(O)OH (amarillo). El hierro es de una extraordinaria importancia biológica (*véase*) y está presente, por ejemplo, en la hemoglobina y mioglobina (transportadores de O_2), ferredoxinas y citocromos (procesos redox), ferritina (reserva de hierro), fosfatasa ácida (hidrólisis de fosfatos), superóxido dismutasa (dismutación de O_2) y nitrogenasa (fijación del nitrógeno). La falta de hierro en el organismo causa anemia (*véase*), mientras que un exceso produce hemocromatosis.

El *cobalto* se encuentra en forma de varias menas de sulfuro y arseniuro que incluyen la *cobaltita* (CoAsS) y la *skuterudita* ((Co,Ni)As_3 que contiene unidades As_4 planas). La producción del metal generalmente se basa en el hecho de que a menudo se encuentra en menas de otros metales (por ejemplo, Ni, Cu y Ag) y los procesos finales suponen la reducción de Co_3O_4 con Al o C seguida del afino electrolítico. El Co puro es quebradizo pero tiene importancia comercial en aceros especiales, aleado con Al, Fe y Ni (*Alnico* es un grupo de aleaciones sin carbono) en imanes permanentes y en forma de aleaciones no ferrosas duras, fuertes, resistentes a la corrosión (por ejemplo, con Cr y W) importantes en la fabricación de motores a reacción y componentes aeroespaciales. Los compuestos de cobalto se utilizan ampliamente como pigmentos (tonos azules en porcelana, esmalte y vidrio, *véase*), catalizadores y aditivos en alimento

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 21.2 Cobre: recursos y reciclado

Los recursos estimados de cobre en la superficie terrestre son de 2.3 millardos de toneladas que incluyen minerales de roca firme y nódulos de las profundidades marinas. Entre los metales, el consumo de Cu solo es superado por el acero y el Al. La recuperación de Cu a partir de recortes de metal es una parte esencial de las industrias basadas en el cobre, por ejemplo en el año 2001 en EEUU el metal reciclado constituyó $\approx$34% del suministro de Cu. La producción minera mundial en 2001 fue de 13.7 Mt, siendo el 34.5% procedente de Chile y el 9.8% de EEUU (los principales productores mundiales). El reciclado del metal es importante por razones medioambientales: el vertido de residuos conduce a la contaminación, por ejemplo del suministro de agua. En la industria electrónica se utilizan disoluciones de NH_3–NH_4Cl en presencia de O_2 para grabar Cu en paneles de circuitos impresos. El residuo de Cu(II) resultante se somete a un proceso de extracción con disolventes, primero tratándolo con un disolvente orgánico XH que es un compuesto del tipo RR'C(OH)C(NOH)R'', cuya base conjugada puede funcionar como ligando:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 2XH(org) \rightarrow CuX_2(org) + 2NH_3(aq) + 2NH_4^+(aq)$$

donde aq y org representan la fase acuosa y la orgánica, respectivamente. A esto le sigue el tratamiento con H_2SO_4:

$$CuX_2 + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2XH$$

y a continuación se recupera el Cu por métodos electrolíticos:

En el cátodo: $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

para animales. La vitamina B_{12} es un complejo de cobalto y una serie de enzimas requieren coenzimas B_{12}. El isótopo artificial ^{60}Co se utiliza como marcador (*véase*). Como el cobalto, el *níquel* se encuentra como minerales de sulfuro y arseniuro, por ejemplo la *pentlandita* $(Ni,Fe)_9S_8$. La tostación de dichas menas con aire da óxido de níquel que se reduce a continuación al metal, con carbono. El metal se refina electrolíticamente o por conversión en $Ni(CO)_4$ seguida de descomposición térmica (Ecuación 21.4). Éste es el *proceso Mond* que se basa en el hecho de que el Ni forma un derivado de carbonilo con más facilidad que cualquier otro metal.

$$Ni + 4CO \underset{423\text{-}573\ K}{\overset{323\ K}{\rightleftharpoons}} Ni(CO)_4 \qquad (21.4)$$

El níquel se utiliza mucho en aleaciones, particularmente en aceros inoxidables, en otras aleaciones resistentes a la corrosión tales como el *metal Monel* y en metales de acuñación. El Ni depositado electrolíticamente proporciona un recubrimiento protector a otros metales. El níquel se utiliza ampliamente en baterías; recientemente esto incluye la producción de baterías de níquel-hidruro metálico «benignas con el medio ambiente» (*véase*) que superan el rendimiento de las celdas NiCd (Ecuación 21.5) como fuentes recargables de energía en equipos portátiles.

$$\left.\begin{array}{ll} \textit{Ánodo}: & Cd + 2[OH]^- \rightarrow Cd(OH)_2 + 2e^- \\ \textit{Cátodo}: & NiO(OH) + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + [OH]^- \end{array}\right\} \qquad (21.5)$$

El níquel es un catalizador importante, por ejemplo para la hidrogenación de compuestos orgánicos insaturados y en la reacción de desplazamiento del agua-gas (*véase*). El *níquel Raney* se prepara por tratamiento de una aleación NiAl con NaOH y es un material esponjoso (pirofórico en seco) que es un catalizador muy activo. El reciclado del níquel se está haciendo cada vez más importante siendo la principal fuente el acero inoxidable austenítico (*véase*). En EEUU, entre 1997 y 2001, la cantidad de Ni reciclada se elevó del 31% al 44%.

El *cobre*, por un margen considerable, es el más noble de los metales de la primera fila y se encuentra en estado nativo en pequeños depósitos en varios países. La mena principal es la *calcopirita* ($CuFeS_2$) ($\approx$80% de la producción mundial de cobre); otras incluyen *calcantita* ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), *atacamita* ($Cu_2Cl(OH)_3$), *cuprita* (Cu_2O) y *malaquita* ($Cu_2(OH)_2CO_3$). La malaquita pulida se utiliza mucho para decoración. La primera etapa en la producción de Cu es la tostación de la calcopirita con un suministro limitado de aire para dar Cu_2S y FeO; este último se elimina combinándolo con sílice para formar una escoria y el Cu_2S se convierte en Cu por medio de la Reacción 21.6.

$$Cu_2S + O_2 \rightarrow 2Cu + SO_2 \qquad (21.6)$$

La purificación electrolítica del Cu se lleva a cabo construyendo una celda con Cu impuro como ánodo, Cu puro como cátodo y $CuSO_4$ como electrolito; durante la electrólisis el Cu se transfiere del ánodo al cátodo dando un metal de elevada pureza (adecuado, por ejemplo, para cableado eléctrico, una aplicación de gran importancia) y un depósito debajo del ánodo a partir del cual pueden extraerse Ag y Au metálicos. El reciclado del cobre

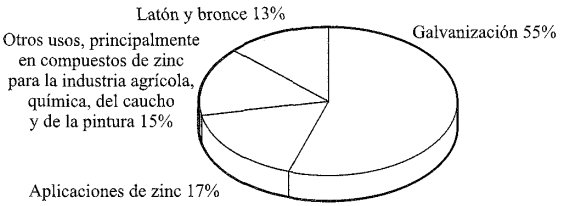


Fig. 21.3 Usos del zinc en EEUU en 2002. [Datos: US Geological Survey.]

es importante (*véase*). Al ser resistente a la corrosión, hay demanda de Cu para tuberías de agua y vapor y se utiliza en el exterior de edificios, por ejemplo tejados y tapajuntas, en los que la exposición prolongada tiene como resultado una pátina verde de sulfato o carbonato de cobre básico. Aleaciones de Cu como latón (Cu/Zn) (*véase*), bronce (Cu/Sn), plata niquelada (Cu/Zn/Ni) y metal para acuñar (Cu/Ni) son importantes comercialmente. El sulfato de cobre(II) se utiliza ampliamente como fungicida. El cobre desempeña un papel bioquímico esencial, por ejemplo en la citocromo oxidasa (involucrada en la reducción de O_2 a H_2O) y la hemocianina (una proteína transportadora de O_2 en los artrópodos). Los compuestos de cobre tienen numerosos usos catalíticos y entre las aplicaciones analíticas están el ensayo del biuret y la disolución de Fehling (*véase*).

Las principales menas de *zinc* son la *esfalerita* (*blenda de zinc*, ZnS, *véase*), *calamina* (*hemimorfita*, $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$) y *smithsonita* ($ZnCO_3$). La extracción a partir de ZnS supone la tostación con aire para dar ZnO seguida de reducción con carbono. El zinc es más volátil (pe 1180 K) que la mayoría de los metales y puede separarse por enfriamiento rápido (para impedir que la reacción se invierta) y purificarse por destilación o electrólisis. La importancia del reciclado de Zn ha aumentado, proporcionando una fuente secundaria del metal. La Figura 21.3 resume los principales usos del Zn. Se utiliza para galvanizar el acero (*véase* y) y las aleaciones de Zn son importantes comercialmente, por ejemplo latón (Cu/Zn) y plata niquelada (Cu/Zn/Ni). Las pilas secas utilizan zinc como ánodo (*véase*). Un avance reciente es el de la batería de zinc-aire para su uso en vehículos eléctricos. Las reacciones en la celda se muestran en el Esquema 21.7 y las baterías gastadas pueden regenerarse en centros especializados de reciclaje.[†]

$$\left.\begin{array}{ll} \textit{En el ánodo}: & Zn + 4[OH]^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + 2e^- \\ & [Zn(OH)_4]^{2-} \rightarrow ZnO + 2[OH]^- + H_2O \\ \textit{En el cátodo}: & O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4[OH]^- \\ \textit{Global}: & 2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO \end{array}\right\} \qquad (21.7)$$

El óxido de zinc se utiliza como estabilizante de polímeros y emoliente en pomadas de zinc, así como en la producción de Zn_2SiO_4 para pantallas de televisión; su principal uso es en la

[†] Para más detalles, *véase*: J. Goldstein, I. Brown and B. Koretz (1999) *Journal of Power Sources*, vol. 80, p. 171 – «Nuevos avances en el sistema zinc-aire de Electric Fuel Ltd.».

industria del caucho donde rebaja la temperatura de vulcanización y hace que ésta sea más rápida (*véase*). Tanto el ZnO como el ZnS se utilizan como pigmentos blancos, aunque para la mayor parte de las aplicaciones el TiO_2 es superior (*véase* y).

21.3 Propiedades físicas: perspectiva general

Muchos de los datos físicos para los metales de la primera fila han sido estudiados antes en este libro, pero la Tabla 21.1 resume algunas propiedades físicas seleccionadas. Los datos adicionales se tabulan de la siguiente manera:

- tipos de estructuras metálicas (Tabla 5.2);
- valores de radios iónicos, r_{ion}, que dependen de la carga, la geometría y de si el ion es de alto o bajo espín (Apéndice 6);
- potenciales de reducción estándar, $E^\circ(M^{2+}/M)$ y $E^\circ(M^{3+}/M^{2+})$ (*véanse* y y).

Para datos de espectroscopía electrónica (por ejemplo, Δ_o y constantes de acoplamiento espín-órbita) y momentos magnéticos, deben consultarse las secciones relevantes en el Capítulo 20.

21.4 Grupo 3: escandio

El metal

En sus propiedades químicas, el Sc muestra una similitud mayor con el Al que con los metales más pesados del grupo 3; los valores de E° se dan a efectos de comparación en la Ecuación 21.8.

$$M^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons M(s) \quad \begin{cases} M = Al, & E^\circ = -1.66 \text{ V} \\ M = Sc, & E^\circ = -2.08 \text{ V} \end{cases} \qquad (21.8)$$

El escandio metal se disuelve tanto en ácidos como en álcalis y se combina con halógenos; reacciona con N_2 a temperatura elevada para dar ScN que se hidroliza en agua. El escandio normalmente muestra un estado de oxidación estable en sus compuestos, Sc(III), pero los haluros inferiores, por ejemplo ScCl (una estructura en capas ClScScCl ... ClScScCl), Sc_7Cl_{10} (que contiene cadenas dobles de clústers Sc_6 octaédricos que comparten

Tabla 21.1 Propiedades físicas seleccionadas de los metales de la primera fila del bloque *d*.

Propiedad	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**
Número atómico, *Z*	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Aspecto físico del metal puro	Blando; blanco plateado; se empaña al aire	Duro; de color plata lustroso	Blando; dúctil; blanco brillante	Duro; blanco azulado	Duro; azul plateado lustroso	Bastante blando; maleable; lustroso, blanco	Duro; quebradizo; blanco azulado lustroso	Duro; maleable y dúctil; blanco grisáceo	Maleable y dúctil; rojizo	Quebradizo a 298 K; maleable a 373-423 K; blanco azulado lustroso
Punto de fusión/K	1814	1941	2183	2180	1519	1811	1768	1728	1358	693
Punto de ebullición/K	3104	3560	3650	2945	2235	3023	3143	3005	2840	1180
Configuración electrónica en el estado fundamental (núcleo = [Ar]):										
Átomo	$4s^23d^1$	$4s^23d^2$	$4s^23d^3$	$4s^13d^5$	$4s^23d^5$	$4s^23d^6$	$4s^23d^7$	$4s^23d^8$	$4s^13d^{10}$	$4s^23d^{10}$
M^+	$4s^13d^1$	$4s^23d^1$	$3d^4$	$3d^5$	$4s^13d^5$	$4s^13d^6$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$	$4s^13d^{10}$
M^{2+}	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$
M^{3+}	[Ar]	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$
Entalpía de atomización, ΔH_a° (298 K)/kJ mol^{-1}	378	470	514	397	283	418	428	430	338	130
Primera energía de ionización, EI_1/kJ mol^{-1}	633.1	658.8	650.9	652.9	717.3	762.5	760.4	737.1	745.5	906.4
Segunda energía de ionización, EI_2/kJ mol^{-1}	1235	1310	1414	1591	1509	1562	1648	1753	1958	1733
Tercera energía de ionización, EI_3/kJ mol^{-1}	2389	2653	2828	2987	3248	2957	3232	3395	3555	3833
Radio metálico, r_{metal}/pm‡	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137
Resistividad eléctrica (ρ) × 10^8/Ω m (a 273 K)*	56**	39	18.1	11.8	143	8.6	5.6	6.2	1.5	5.5
	Sc	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**

‡ Radio metálico para coordinación 12.
* *Véase* para la relación entre resistividad eléctrica y resistencia.
** A 290-300 K.

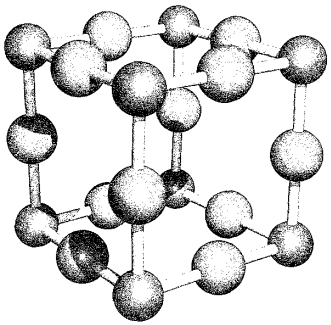


Fig. 21.4 Celda unidad del ReO_3; los átomos de Re se muestran en marrón y los átomos de O en rojo. Este tipo de estructura lo adoptan ScF_3 y FeF_3.

aristas) y Sc_7Cl_{12} (con clústers Sc_6 con enlaces Sc–Sc y formulado como $Sc^{3+}[Sc_6Cl_{12}]^{3-}$), se obtienen por reacción entre $ScCl_3$ y Sc a temperatura elevada.

Escandio(III)

La combinación directa de los elementos da ScF_3 anhidro (sólido blanco insoluble en agua), $ScCl_3$ y $ScBr_3$ (sólidos blancos solubles) y ScI_3 (sólido amarillo sensible a la humedad). El fluoruro cristaliza con la red del ReO_3 (Figura 21.4) en la cual cada centro de Sc está en posición octaédrica; compárese esta red con la de la perovsquita (Figura 5.23). En $ScCl_3$, $ScBr_3$ y ScI_3, los átomos de Sc ocupan posiciones octaédricas en una disposición hcp de los átomos de halógeno (es decir, una red tipo BiI_3). Al reaccionar con MF (M = Na, K, Rb, NH_4), el ScF_3 forma complejos solubles en agua $M_3[ScF_6]$ que contienen $[ScF_6]^{3-}$ octaédricos.

La adición de álcali acuoso a disoluciones de sales de Sc(III) precipita ScO(OH) que es isoestructural con AlO(OH); en presencia de un exceso de $[OH]^-$, el ScO(OH) se redisuelve como $[Sc(OH)_6]^{3-}$. La deshidratación de ScO(OH) da Sc_2O_3.

La química de coordinación del Sc(III) es mucho más limitada que la de otros iones metálicos de la primera fila del bloque *d* y en general se reduce a los dadores fuertes como N y O. Están favorecidos los números de coordinación 6, por ejemplo $[ScF_6]^{3-}$, $[Sc(bpy)_3]^{3+}$, *mer*-$[ScCl_3(H_2O)_3]$, *mer*-$[ScCl_3(THF)_3]$ y $[Sc(acac)_3]$. Entre los complejos con números de coordinación más elevados están $[ScF_7]^{4-}$ (bipirámide pentagonal), $[ScCl_2(15\text{-corona-}5)]^+$ (Figura 19.7d), $[Sc(NO_3)_5]^{2-}$ (*véase* el final de la Sección 8.11) y $[Sc(H_2O)_9]^{3+}$ (prisma trigonal triapicado); los ligandos voluminosos amido estabilizan los números de coordinación bajos, por ejemplo $[Sc\{N(SiMe_3)_2\}_3]$.

21.5 Grupo 4: titanio

El metal

El titanio no reacciona con álcali (frío o caliente) y no se disuelve en ácidos minerales a temperatura ambiente. Es atacado por el HCl caliente formando Ti(III) y H_2; el HNO_3 caliente oxida el metal a TiO_2 hidratado. El titanio reacciona con la mayor parte de los no metales a temperaturas elevadas; Con C, O_2, N_2 y halógenos X_2, forma TiC, TiO_2 (*véase*), TiN (*véase*) y TiX_4, respectivamente. Con H_2 forma «TiH_2» que tiene un amplio intervalo no estequiométrico, por ejemplo $TiH_{1.7}$ (*véase*). Los hidruros, carburos (*véase*), nitruros y boruros binarios (*véase*) son todos materiales inertes, de alto punto de fusión, refractarios.

En sus compuestos, el Ti exhibe estados de oxidación de +4 (con mucho, el más estable), +3, +2 y, rara vez, 0.

Titanio(IV)

Los haluros de titanio(IV) pueden formarse a partir de los elementos; industrialmente, el $TiCl_4$ se prepara por reacción de TiO_2 con Cl_2 en presencia de carbono y esta reacción también se utiliza en la purificación de TiO_2 en el «proceso cloruro» (*véase*). El fluoruro de titanio(IV) es un sólido blanco higroscópico que forma HF al hidrolizarse. El vapor contiene moléculas TiF_4 tetraédricas. El TiF_4 sólido consiste en unidades Ti_3F_{15} en las cuales los átomos de Ti están en posición octaédrica; los octaedros que comparten vértices (Figura 21.5b) se unen a través de los átomos F_a (mostrados en la Figura 21.5a) para generar columnas aisladas en una disposición infinita. Tanto $TiCl_4$ como $TiBr_4$ se hidrolizan más rápidamente que TiF_4. A 298 K, el $TiCl_4$ es un líquido incoloro (pf 249 K, pe 409 K) y el $TiBr_4$ un sólido amarillo. El tetrayoduro es un sólido marrón rojizo higroscópico que sublima *a vacío* a 473 K formando un vapor rojo. En la fase sólida y vapor de $TiCl_4$, $TiBr_4$ y TiI_4 hay moléculas tetraédricas. Cada uno de los tetrahaluros actúa como

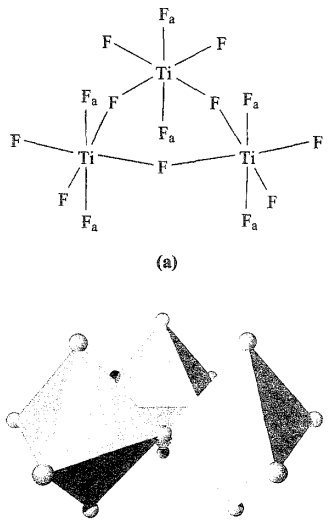


Fig. 21.5 La estructura en estado sólido de TiF_4 consiste en columnas apiladas de octaedros que comparten vértices. Los bloques de construcción son unidades Ti_3F_{15} mostradas aquí en (a) representación esquemática y (b) representación poliédrica; los átomos de F se muestran en verde. [Datos: H. Bialowons *et al.* (1995) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 621, p. 1227.]

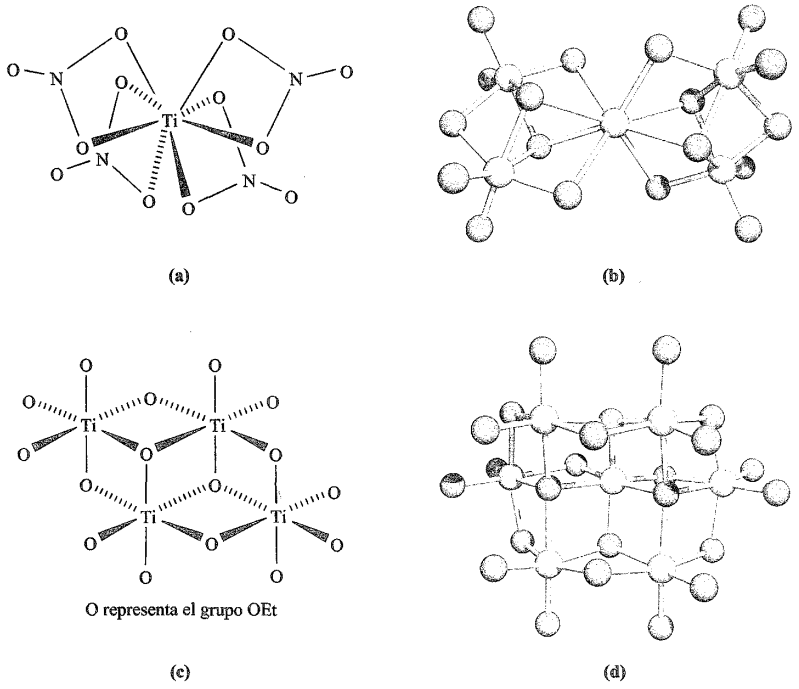
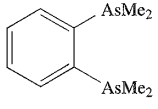


Fig. 21.6 (a) Estructura de $Ti(NO_3)_4$ que muestra el entorno dodecaédrico del átomo de titanio; compárese con la Figura 19.8; (b) estructura de $[Ca\{Ti_2(OEt)_9\}_2]$ (difracción de rayos X); se omiten los grupos Et, código de colores: Ca, azul; Ti, amarillo; O, rojo; [E. P. Turevskaya *et al.* (1994) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 2303]; (c) estructura tetramérica de $[Ti(OEt)_4]$, es decir $[Ti_4(OEt)_{16}]$ con los grupo etilo omitidos por claridad; (d) estructura de $[Ti_7(\mu_4\text{-}O)_2(\mu_3\text{-}O)_2(OEt)_{20}]$ determinada por difracción de rayos X; se omiten los grupos Et, código de colores: Ti, amarillo; O, rojo [R. Schmid *et al.* (1991) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 1999].

ácido de Lewis; el $TiCl_4$ es el más importante y se utiliza con $AlCl_3$ en los catalizadores de Ziegler-Natta para la polimerización de alquenos (*véase* y) y como catalizador en diferentes reacciones orgánicas. La acidez de Lewis del $TiCl_4$ se ve en la formación de complejos; se combina con aminas terciarias y fosfinas para dar complejos octaédricos como $[TiCl_4(NMe_3)_2]$ y $[TiCl_4(PEt_3)_2]$. Las sales que contienen $[TiCl_6]^{2-}$ se preparan mejor en disolución de cloruro de tionilo ya que se hidrolizan en agua; pueden prepararse sales de $[TiF_6]^{2-}$ en medio acuoso. Con la diarsina **21.1** se forma el complejo dodecaédrico $[TiCl_4(\mathbf{21.1})_2]$. La reacción de N_2O_5 con $TiCl_4$ da $[Ti(NO_3)_4]$ anhidro en el cual el centro de Ti(IV) está en un entorno dodecaédrico (Figura 21.6a).



(21.1)

En el Cuadro 21.3 se describe la importancia comercial del TiO_2 y su red de rutilo se mostró en la Figura 5.21. Aunque puede formularse como $Ti^{4+}(O^{2-})$, el valor muy elevado de la suma de las cuatro primeras energías de ionización del metal (8797 kJ mol^{-1}) hace que la validez del modelo iónico sea dudosa. Es difícil disolver TiO_2 seco en ácidos pero la forma hidratada (precipitada por adición de base a disoluciones de sales de Ti(IV)) se disuelve en HF, HCl y H_2SO_4 dando fluoro, cloro y sulfato complejos, respectivamente. No hay acuocomplejos sencillos de Ti^{4+}. La reacción de TiO_2 con CaO a 1620 K da el *titanato* $CaTiO_3$; otros miembros de este grupo son $BaTiO_3$ y $FeTiO_3$ (ilmenita). El tipo de estructura depende del tamaño de M^{2+}; si es grande (por ejemplo, M = Ca), está favorecida una red de perovsquita (Figura 5.23) pero si M^{2+} es de tamaño similar a Ti(IV), se prefiere una estructura de corindón (*véase*) en la cual M(II) y Ti(IV) sustituyen a dos centros de Al(III), como en la ilmenita. Los titanatos $M^{II}TiO_3$ son *óxidos mixtos* y *no* contienen iones $[TiO_3]^{2-}$. Por encima de 393 K, $BaTiO_3$ tiene red de perovsquita, pero a temperaturas más bajas se transforma sucesivamente en tres fases cada una de las cuales es *ferroeléctrica*, es decir, la fase tiene momento dipolar eléctrico incluso en ausencia de un campo eléctrico externo. Esto se produce porque el pequeño centro de Ti(IV) suele estar fuera del centro del hueco octaédrico (Figura 5.23). La aplicación de un campo eléctrico hace que todos esos iones sean atraídos al mismo lado de los huecos lo que lleva a un gran aumento de la permitividad específica; así, los titanatos de bario se utilizan como condensadores. La aplicación de presión en un lado del cris-

APLICACIONES

Cuadro 21.3 Demanda comercial de TiO_2

El dióxido de titanio tiene amplias aplicaciones industriales como pigmento blanco brillante y, en el gráfico siguiente, se muestran sus aplicaciones como pigmento en EEUU en 2001. Esta aplicación comercial se origina en el hecho de que las partículas finas dispersan la luz incidente de manera extraordinariamente potente; incluso los cristales de TiO_2 poseen un índice de refracción muy elevado ($\mu = 2.6$ para rutilo, 2.55 para anatasa). Desde siempre, los compuestos de Pb(II) se han utilizado como pigmentos en pinturas pero los peligros para la salud asociados con el plomo hacen que no sea deseable; el TiO_2 tiene unos riesgos insignificantes. Se utilizan dos métodos de fabricación:

- el *proceso sulfato* produce TiO_2 en forma de rutilo y anatasa;
- el *proceso cloruro* produce rutilo.

La materia prima para el proceso sulfato es la ilmenita, $FeTiO_3$; el tratamiento con H_2SO_4 a 420-470 K da $Fe_2(SO_4)_3$ y $TiOSO_4$. El $Fe_2(SO_4)_3$ se reduce y se separa como $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ por un proceso de cristalización. La hidrólisis de $TiOSO_4$ da TiO_2 hidratado que posteriormente se deshidrata para dar TiO_2. Éste se obtiene en forma de *anatasa* a menos que se introduzcan cristales de *rutilo* en la fase final de la producción. La mena de rutilo se encuentra en la naturaleza, por ejemplo, en vetas de apatito en Noruega y es la materia prima para el proceso cloruro. Inicialmente, la mena de TiO_2 se convierte en $TiCl_4$ por tratamiento con Cl_2 y C a 1200 K. La oxidación con O_2 a $\approx$1500 K da rutilo puro.

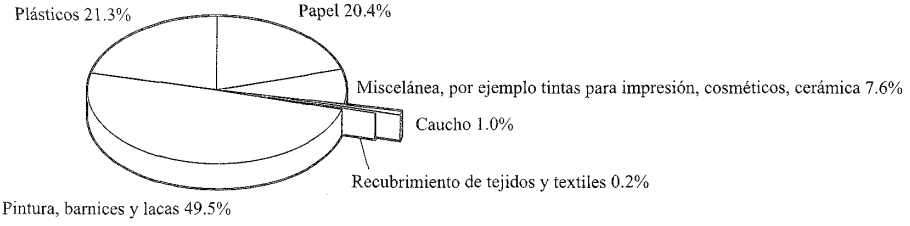
Originariamente, el proceso sulfato era el más importante desde el punto de vista industrial, pero desde principios de la década de 1990 ha estado favorecido el proceso cloruro por razones tanto económicas como medioambientales. Ambos procesos se utilizan en la actualidad.

El dióxido de titanio es un semiconductor y un excelente fotocatalizador para la fotomineralización del agua, es decir, la degradación de contaminantes en el agua está catalizada por el TiO_2 en presencia de radiación UV. Los contaminantes que pueden destruirse con éxito incluyen una amplia variedad de hidrocarburos y compuestos orgánicos halogenados, así como algunos herbicidas, pesticidas y colorantes. Las propiedades semiconductoras del TiO_2 han conducido también a su utilización como sensor de gases para la detección de la Me_3N emitida por el pescado en descomposición. Otros usos del TiO_2 incluyen aplicaciones en cosmética, cerámica y en ánodos para diferentes procesos electroquímicos. El TiO_2 se utiliza como filtro de UV en protectores solares y, para esta aplicación, es importante el control del tamaño de partícula ya que la dispersión óptima de luz tiene lugar cuando el diámetro de partícula del TiO_2 es 180-220 nm.

Bibliografía adicional

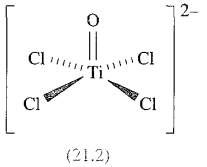
A. Mills, R. H. Davies and D. Worsley (1993) *Chemical Society Reiews*, vol. 22, p. 417.

Véase también **Sección 27.6.**

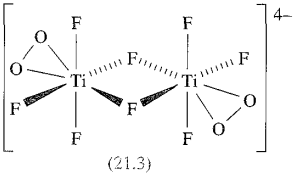


[Datos: US Geological Survey.]

tal de $BaTiO_3$ provoca la migración de los iones Ti^{4+} generando una corriente eléctrica (efecto piezoeléctrico, *véase*) y esta propiedad hace que el $BaTiO_3$ sea adecuado para su uso en dispositivos electrónicos como micrófonos. El interés en fases de perovsquitas tales como $BaTiO_3$ y $CaTiO_3$ ha conducido a investigaciones de materiales en estado sólido como $[M\{Ti_2(OEt)_9\}_2]$ (M = Ba o Ca) (Figura 21.6b) obtenido por reacción de alcóxidos de Ti(IV) y Ba o Ca. Los alcóxidos de titanio se utilizan mucho en tejidos impermeables y en pinturas resistentes al calor. En los condensadores se utilizan películas delgadas de TiO_2 y pueden ser depositadas utilizando alcóxidos de Ti(IV) como $[Ti(OEt)_4]$. El etóxido se prepara a partir de $TiCl_4$ y Na[OEt] (o a partir de $TiCl_4$, NH_3 seco y EtOH) y tiene una estructura tetramérica (Figura 21.6c) en la cual cada Ti está en posición octaédrica. Pueden montarse estructuras más grandes que retienen «bloques de construcción» TiO_6; la reacción de $[Ti(OEt)_4]$ con EtOH anhidro a 373 K da $[Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}]$, mientras que $[Ti_7O_4(OEt)_{20}]$ (Figura 21.6d) es el producto si está presente el $CuCO_3$, básico. Se observan estructuras análogas para los vanadatos (Sección 21.6), molibdatos y wolframatos (Sección 22.7).



(21.2)



(21.3)

La reacción de TiO_2 y $TiCl_4$ a 1320 K en lecho fluidizado produce $[Cl_3Ti(\mu\text{-}O)TiCl_3]$ que reacciona con $[Et_4N]Cl$ para dar $[Et_4N]_2[TiOCl_4]$. El ion $[TiOCl_4]^{2-}$ (**21.2**) tiene una estructura piramidal de base cuadrada con el ligando oxo en la posición apical. Se conocen varios complejos peroxo de Ti(IV) que incluyen productos de la reacción entre TiO_2 en HF al 40% y H_2O_2 al 30%; a pH 9 el producto es $[TiF_2(\eta^2\text{-}O_2)_2]^{2-}$ mientras que a pH 6 se forma $[TiF_5(\eta^2-O_2)]^{3-}$. La especie dinuclear $[Ti_2F_6(\mu\text{-}F)(\eta^2\text{-}O_2)_2]^{4-}$ (**21.3**) se prepara por tratamiento de $[TiF_6]^{2-}$ con H_2O_2 al 6% a pH 5.

Titanio(III)

El fluoruro de titanio(III) se prepara haciendo pasar H_2 y HF sobre Ti o su hidruro a 970 K; es un sólido azul (pf 1473 K) con una estructura relacionada con ReO_3 (Figura 21.4). El tricloruro existe en cuatro formas (α, β, γ y δ). La forma α (un sólido violeta) se prepara por reducción de $TiCl_4$ con H_2 por encima de 770 K y tiene una estructura en capas con los átomos de Ti en posición octaédrica. La forma β, marrón, se prepara calentando $TiCl_4$ con compuestos trialquilaluminio; es fibroso y contiene octaedros $TiCl_6$ que comparten caras. El tricloruro está disponible comercialmente; se utiliza como catalizador en la polimerización de alquenos y es un reductor fuerte. En el aire el $TiCl_3$ se oxida rápidamente y se desproporciona por encima de 750 K (Ecuación 21.9).

$$2TiCl_3 \rightarrow TiCl_4 + TiCl_2 \qquad (21.9)$$

El tribromuro de titanio se obtiene por calentamiento de $TiBr_4$ con Al o por reacción de BBr_3 con $TiCl_3$; es un sólido gris con una estructura en capas análoga al α-$TiCl_3$. La reducción de TiI_4 con Al da TiI_3, violeta; $TiBr_3$ y TiI_3 se desproporcionan al calentarlos a >600 K. El momento magnético de TiF_3 (1.75 μ_B a 300 K) está de acuerdo con un electrón desapareado por centro metálico. Sin embargo, los datos magnéticos para $TiCl_3$, $TiBr_3$ y TiI_3 indican interacciones Ti–Ti importantes en el estado sólido; para $TiCl_3$ el momento magnético a 300 K es 1.31 μ_B y el $TiBr_3$ es solo débilmente paramagnético.

Cuando se reducen las disoluciones acuosas de Ti(IV) con Zn, se obtiene el acuocomplejo $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ morado (*véase* y). Se trata de un reductor potente (Ecuación 21.10) y se utiliza en el análisis volumétrico de Fe(III) y de grupos nitro (que se reducen a grupos NH_2); las disoluciones acuosas de Ti(III) deben protegerse de la oxidación con el aire.

$$[TiO]^{2+}(aq) + 2H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}(aq) + H_2O(l)$$
$$E^\circ = +0.1\ V \qquad (21.10)$$

En disolución alcalina (en parte por la intervención de H^+ en el Equilibrio redox 21.10 y en parte por la baja estabilidad del producto) los compuestos de Ti(III) desprenden H_2 del H_2O y se oxidan a TiO_2. En ausencia de aire, los álcalis precipitan Ti_2O_3 hidratado a partir de disoluciones de $TiCl_3$. La disolución de este óxido en ácidos da sales que contienen $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, por ejemplo $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ y $CsTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, siendo este último isomorfo de otros alumbres (*véase*).

El óxido de titanio(III) se prepara por reducción de TiO_2 con Ti a temperatura elevada; es un sólido insoluble, de color negro morado con la estructura del corindón (*véase*) y presenta una transición de carácter semiconductor a metálico al calentarlo por encima de 470 K o doparlo, por ejemplo, con V(III). Entre los usos del Ti_2O_3 están los condensadores de película delgada.

Los complejos de Ti(III) normalmente tienen estructura octaédrica, por ejemplo $[TiF_6]^{3-}$, $[TiCl_6]^{3-}$, $[Ti(CN)_6]^{3-}$, $[Ti(CN)_6]^{3-}$, *trans*-$[TiCl_4(THF)_2]^-$, *trans*-$[TiCl_4(py)_2]^-$, *mer*-$[TiCl_3(THF)_3]$, *mer*-$[TiCl_3(py)_3]$ y $[Ti\{(H_2N)_2CO\text{-}O\}_6]^{3+}$ y momentos magnéticos cercanos a los valores de solo contribución de espín. Ejemplos de complejos de coordinación 7 son $[Ti(EDTA)(H_2O)]^-$ y $[Ti(H_2O)_3(ox)_2]^-$.

Estados de oxidación bajos

Cloruro, bromuro y yoduro de titanio(II) pueden prepararse por desproporción térmica de TiX_3 (Ecuación 21.9) o por medio de la Reacción 21.11. Son sólidos rojos o negros que adoptan la red del CdI_2 (Figura 5.22).

$$TiX_4 + Ti \xrightarrow{\Delta} 2TiX_2 \qquad (21.11)$$

Con el agua, $TiCl_2$, $TiBr_2$ y TiI_2 reaccionan violentamente desprendiendo H_2; así, no hay química acuosa de Ti(II).

El óxido de titanio(II) se prepara por calentamiento de TiO_2 y Ti *a vacío*. Es un sólido negro y un conductor metálico que adopta una red de NaCl en la que la sexta parte de las posiciones tanto del anión como del catión está sin ocupar. El óxido es un compuesto no estequiométrico con una composición típica en el rango $TiO_{0.82}$ – $TiO_{1.23}$. Una aplicación industrial del TiO es en sistemas electrocrómicos (*véase*). Las propiedades conductoras de los óxidos de metal(II) de la primera fila se comparan en la Sección 27.3.

La reducción de $TiCl_3$ con Na/Hg o de $TiCl_4$ con Li en THF y 2,2′-bipiridina conduce a $[Ti(bpy)_3]$, violeta. Formalmente, éste contiene Ti(0), pero los resultados de cálculos de OM y estudios espectroscópicos indican que tiene lugar una deslocalización electrónica, de tal manera que el complejo debe considerarse como $[Ti^{3+}(bpy^-)_3]$; *véase también* el final de la Sección 19.5 y la discusión de complejos que contienen el ligando **19.11** en la Sección 19.7.

Ejercicios de autoevaluación

1. La estructura de TiO_2 (rutilo) es una «estructura prototipo». ¿Qué significa eso? ¿Cuáles son los entornos de coordinación de los centros de Ti y O? Dar otros dos ejemplos de compuestos que adopten la misma estructura que el TiO_2.
[*Respuesta véase* Figura 5.21 y discusión]

2. El valor de pK_a para $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ es 3.9. ¿Con qué equilibrio se relaciona este valor? ¿Cómo se compara la fuerza de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ acuoso como ácido con la de $MeCO_2H$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, HNO_2 y HNO_3?
[*Respuesta véanse* Ecuaciones 6.38 y 6.9, 6.14, 6.15 y 6.36]

3. ¿Cuál es la configuración electrónica del ion Ti^{3+}? Explicar por qué el espectro electrónico de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ consiste en una absorción con un hombro y no en una sola absorción.
[*Respuesta véase* Sección 20.6, después del Ejemplo resuelto 20.3]

21.6 Grupo 5: vanadio

El metal

En muchos aspectos, el V metal es similar al Ti. El vanadio es un reductor fuerte (Ecuación 21.12) pero se pasiva con una película de óxido.

$$V^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons V \qquad E^\circ = -1.18\ V \qquad (21.12)$$

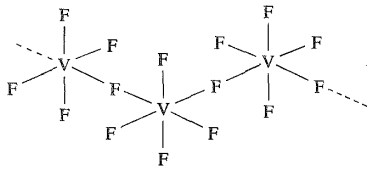
El metal es insoluble en ácidos no oxidantes (excepto HF) y álcalis pero es atacado por HNO_3, *agua regia* y disoluciones de peroxodisulfato. Al calentar, el V reacciona con los halógenos (Ecuación 21.13) y se combina con O_2 para dar V_2O_5 y con B, C y N_2 para dar materiales en estado sólido (*véanse* , y).

$$V \begin{cases} \xrightarrow{F_2} VF_5 \\ \xrightarrow{Cl_2} VCl_4 \\ \xrightarrow{X_2} VX_3 \quad (X = Br \text{ o } I) \end{cases} \qquad (21.13)$$

Los estados de oxidación normales del vanadio son +5, +4, +3 y +2; el 0 se da en unos pocos compuestos con ligandos π aceptores, por ejemplo $V(CO)_6$ (*véase*).

Vanadio(V)

El único haluro binario de vanadio(V) es el VF_5 (Ecuación 21.13); es un sólido blanco volátil fácilmente hidrolizable y es un agente de fluoración potente. En fase gas, VF_5 existe como moléculas bipiramidal-trigonales pero el sólido tiene una estructura polimérica (21.4). Las sales $K[VF_6]$ y $[Xe_2F_{11}][VF_6]$ se preparan por reacción de VF_5 con KF o XeF_6 (a 250 K) respectivamente.



(21.4)

Los oxohaluros VOX_3 (X = F o Cl) se obtienen por halogenación de V_2O_5. La reacción de VOF_3 con $(Me_3Si)_2O$ da VO_2F y el tratamiento de $VOCl_3$ con Cl_2O da VO_2Cl. Los oxohaluros son higroscópicos y se hidrolizan fácilmente. VO_2F y VO_2Cl se decomponen al calentar (Ecuación 21.14).

$$3VO_2X \xrightarrow{\Delta} VOX_3 + V_2O_5 \qquad (X = F \text{ o } Cl) \qquad (21.14)$$

El V_2O_5 puro es un polvo naranja o rojo dependiendo de su estado de división y se prepara calentando $[NH_4][VO_3]$ (Ecuación 21.15).

$$2[NH_4][VO_3] \xrightarrow{\Delta} V_2O_5 + H_2O + 2NH_3 \qquad (21.15)$$

El óxido de vanadio(V) es anfótero, moderadamente soluble en agua, pero se disuelve en álcali dando una amplia variedad de vanadatos y en ácidos fuertes para formar complejos de $[VO_2]^+$. Las especies presentes en las disoluciones de vanadio(V) dependen del pH:

pH 14 — $[VO_4]^{3-}$

$[VO_3(OH)]^{2-}$ en equilibrio con $[V_2O_7]^{4-}$

$[V_4O_{12}]^{4-}$

pH 6 — $[H_nV_{10}O_{28}]^{(6-n)-}$

V_2O_5

pH 0 — $[VO_2]^+$

Esta dependencia puede expresarse en función de una serie de equilibrios como las Ecuaciones 21.16-21.22.

$$[VO_4]^{3-} + H^+ \rightleftharpoons [VO_3(OH)]^{2-} \qquad (21.16)$$

$$2[VO_3(OH)]^{2-} \rightleftharpoons [V_2O_7]^{4-} + H_2O \qquad (21.17)$$

$$[VO_3(OH)]^{2-} + H^+ \rightleftharpoons [VO_2(OH)_2]^- \qquad (21.18)$$

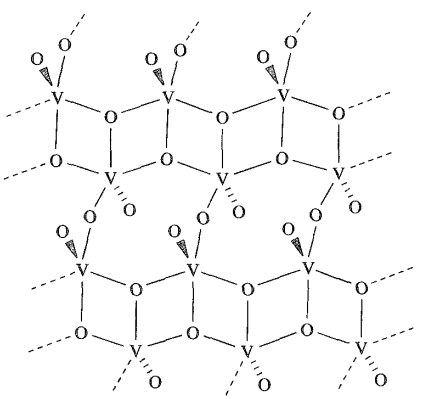
$$4[VO_2(OH)_2]^- \rightleftharpoons [V_4O_{12}]^{4-} + 4H_2O \qquad (21.19)$$

$$10[V_3O_9]^{3-} + 15H^+ \rightleftharpoons 3[HV_{10}O_{28}]^{5-} + 6H_2O \qquad (21.20)$$

$$[HV_{10}O_{28}]^{5-} + H^+ \rightleftharpoons [H_2V_{10}O_{28}]^{4-} \qquad (21.21)$$

$$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} + 14H^+ \rightleftharpoons 10[VO_2]^+ + 8H_2O \qquad (21.22)$$

Los *isopolianiones* (*homopolianiones*) son oxoaniones metálicos complejos (polioxometalatos) del tipo $[M_xO_y]^{n-}$, por ejemplo $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ y $[Mo_6O_{19}]^{2-}$. Un *heteropolianión* contiene un heteroátomo, por ejemplo $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$.



(21.5)

La formación de polioxometalatos es característica de V, Mo, W (*véase*) y, en menor extensión, de Nb, Ta y Cr. La espectroscopía ^{17}O y ^{51}V-RMN contribuye a la caracterización de especies en disolución y se conoce la estructura en estado sólido para una serie de sales. La química estructural de V_2O_5 y los vanadatos es complicada y aquí se proporciona solo un

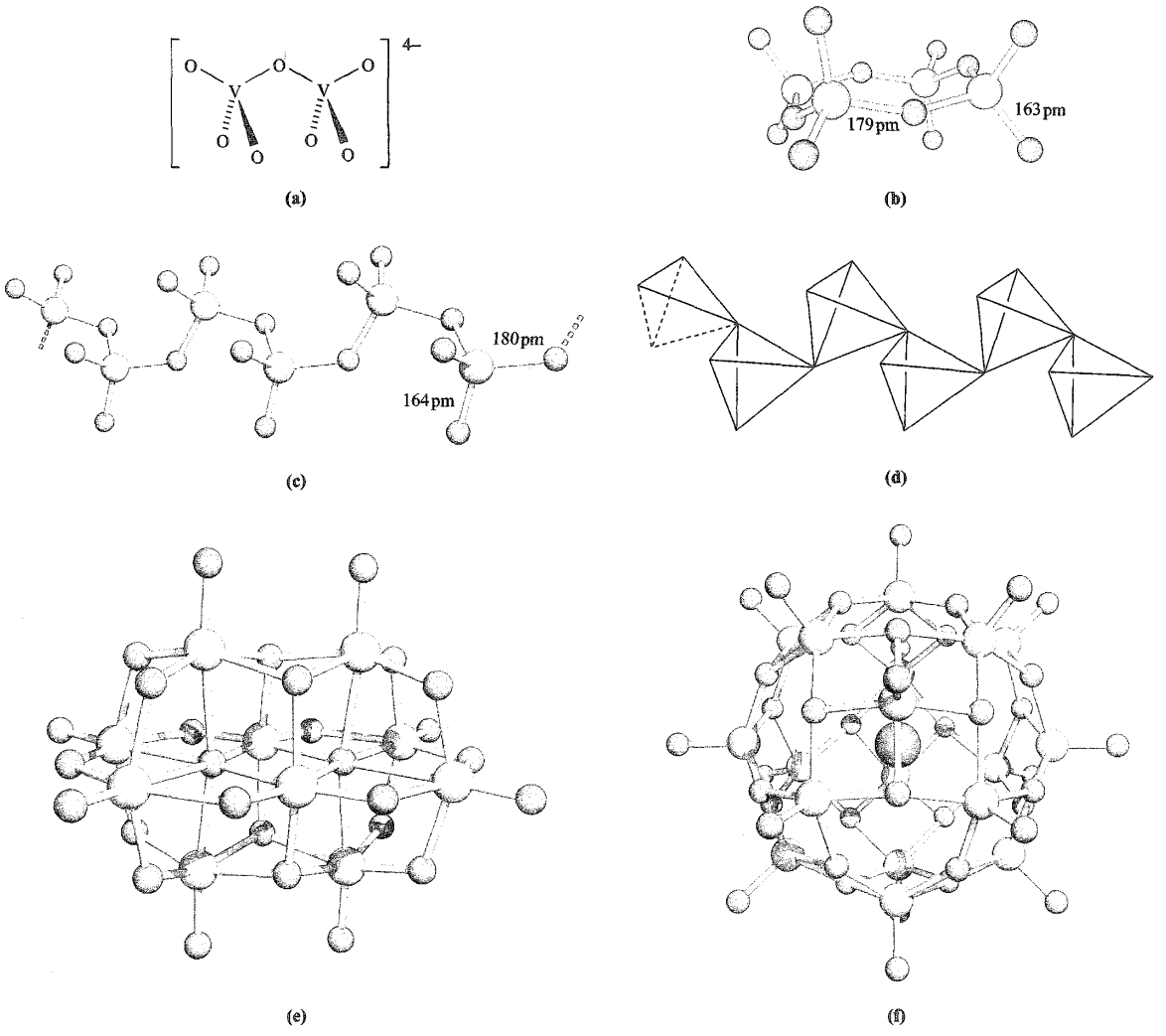


Fig. 21.7 (a) La estructura del anión $[V_2O_7]^{4-}$ consiste en dos unidades tetraédricas compartiendo un átomo de oxígeno; (b) estructura de $[V_4O_{12}]^{4-}$ en la sal $[Ni(bpy)_3]_2[V_4O_{12}] \cdot 11H_2O$ (difracción de rayos X) [G.-Y. Yang *et al.* (1998) *Acta Crystallogr., Sec. C*, vol. 54, p. 616]; código de colores: V, amarillo; O, rojo; (c) en los metavanadatos anhidros hay cadenas infinitas de unidades VO_4 tetraédricas que comparten vértices; se muestra parte de una cadena en $[n\text{-}C_6H_{13}NH_3][VO_3]$ (determinación por difracción de rayos X); código de colores: V, amarillo; O, rojo [P. Roman *et al.* (1991) *Mater. Res. Bull.*, vol. 26, p. 19]; (d) la estructura del metavanadato mostrado en (c) puede representarse como una cadena de tetraedros que comparten vértices, cada tetraedro representa una unidad VO_4; (e) estructura de $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ en la sal $[^iPrNH_3]_6[V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$ (difracción de rayos X); código de colores: V, amarillo; O, rojo [M.-T. Averbuch-Pouchot *et al.* (1994) *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, vol. 31, p. 351]; (f) en $[Et_4N]_5[V_{18}O_{42}I]$ (difracción de rayos X), el ion $[V_{18}O_{42}]^{4-}$ contiene unidades VO_5 piramidales de base cuadrada y la jaula encapsula I^-; código de colores: V, amarillo; O, rojo; I, morado [A. Müller *et al.* (1997) *Inorg. Chem.*, vol. 36, p. 5239].

breve resumen. La estructura del V_2O_5 está formada por capas de pirámides aproximadamente de base cuadrada que comparten aristas (**21.5**); cada centro de V está unido a un O a 159 pm (posición apical, sin compartir), un O a 178 pm (compartido con otro V) y dos O a 188 pm y uno a 202 pm (compartido con otros dos átomos de V). Las sales de $[VO_4]^{3-}$ (*ortovanadatos*) contienen iones tetraédricos discretos y las de $[V_2O_7]^{4-}$ (*pirovanadatos*) también contienen aniones discretos (Figura 21.7a); $[V_2O_7]^{4-}$ es isoelectrónico e isoestructural de $[Cr_2O_7]^{2-}$. El ion $[V_4O_{12}]^{4-}$ tiene estructura cíclica (Figura 21.7b). Las sales anhidras de $[VO_3]^-$ (*metavanadatos*) contienen cadenas infinitas de unidades VO_4 que comparten vértices (Figuras 21.7c y d). Sin embargo, este tipo de estructura no es común a todos los metavanadatos, por ejemplo en $KVO_3 \cdot H_2O$ y $Sr(VO_3)_2 \cdot 4H_2O$ cada V

$$[VO_2]^+ \xrightarrow{+0.99} [VO]^{2+} \xrightarrow{+0.34} V^{3+} \xrightarrow{-0.26} V^{2+} \xrightarrow{-1.18} V$$

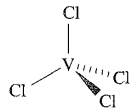
Fig. 21.8 Diagrama de potencial para el vanadio a pH 0.

está unido a cinco átomos de O en una estructura de doble cadena. El anión $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ existe en disolución (a pH adecuado) y ha sido caracterizado en estado sólido, por ejemplo, en $[H_3NCH_2CH_2NH_3]_3[V_{10}O_{28}]\cdot 6H_2O$ y $[^iPrNH_3]_6[V_{10}O_{28}]\cdot 4H_2O$ (Figura 21.7e). Consiste en 10 unidades VO_6 con dos μ_6-O, cuatro μ_3-O, 14 μ-O y ocho átomos de O terminales. También se han aislado sales cristalinas de $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$, $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ y $[H_3V_{10}O_{28}]^{3-}$ y los aniones retienen el esqueleto mostrado en la Figura 21.7e. Se conocen ejemplos de isopolianiones de vanadio con estructuras abiertas («forma de cuenco»), por ejemplo $[V_{12}O_{32}]^{4-}$ y pueden «hospedar» moléculas pequeñas. En $[Ph_4P]_4[V_{12}O_{32}]\cdot 4MeCN\cdot 4H_2O$, una molécula de MeCN reside parcialmente dentro de la cavidad del anión, mientras que un ion $[NO]^-$ está encapsulado en $[Et_4N]_5[NO][V_{12}O_{32}]$.

La reducción de $[VO_2]^+$ amarillo en disolución ácida da sucesivamente $[VO]^{2+}$ azul, V^{3+} verde y V^{2+} violeta. El diagrama de potencial de la Figura 21.8 muestra que todos los estados de oxidación del vanadio en disolución acuosa son estables con respecto a la desproporción.

Vanadio(IV)

El cloruro de vanadio más alto es el VCl_4 (Ecuación 21.13); es un líquido tóxico de color marrón rojizo (pf 247 K, pe 421 K) y las fases líquida y vapor contienen moléculas tetraédricas (**21.6**). Se hidroliza fácilmente a $VOCl_2$ (*véase* a continuación) y a 298 K se descompone lentamente (Ecuación 21.23). La reacción de VCl_4 con HF anhidro da VF_4 verde lima (sólido a 298 K) que también se forma con VF_5 cuando reacciona V con F_2. Al calentar, VF_4 se desproporciona (Ecuación 21.24) a diferencia del comportamiento de VCl_4 (Ecuación 21.23).



(21.6)

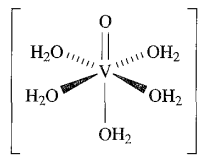
$$2VCl_4 \rightarrow 2VCl_3 + Cl_2 \qquad (21.23)$$

$$2VF_4 \xrightarrow{\geq 298\ K} VF_5 + VF_3 \qquad (21.14)$$

La estructura de VF_4 sólido consiste en unidades VF_6 unidas por puentes de flúor. Cuatro unidades VF_6 están unidas por puentes V–F–V para dar anillos tetraméricos (como en CrF_4, estructura **21.14**) y estos motivos están conectados a través de puentes de flúor adicionales para formar capas. La reacción entre VF_4 y KF en HF anhidro da $K_2[VF_6]$ que contiene $[VF_6]^{2-}$ octaédrico. Se conoce el bromuro de vanadio(IV) pero se descompone a 250 K en VBr_3 y Br_2.

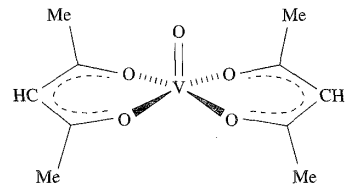
El oxocloruro $VOCl_2$ verde (preparado a partir de V_2O_5 y VCl_3) es polimérico y tiene un momento magnético que depende de la temperatura (1.40 μ_B a 296 K, 0.95 μ_B a 113 K); descompone al calentar (Ecuación 21.25).

$$2VOCl_2 \xrightarrow{650\ K} VOCl_3 + VOCl \qquad (21.25)$$



(21.7)

La Figura 21.8 muestra que el vanadio(V) es un oxidante bastante fuerte y solo se necesitan reductores suaves (por ejemplo, SO_2) para convertir V(V) en V(IV). En disolución acuosa, el V(IV) está como ion vanadilo hidratado $[VO]^{2+}$ (**21.7**) del cual se conocen muchas sales. El $V(O)SO_4$ se prepara por reducción de una disolución de V_2O_5 en H_2SO_4 con $H_2C_2O_4$; el sólido azul tiene una estructura polimérica con octaedros VO_6 que comparten vértices unidos por grupos sulfato. El hidrato $V(O)SO_4\cdot 5H_2O$ contiene V(IV) en posición octaédrica con un ligando oxo (V–O = 159 pm) y otros cinco átomos de O (del sulfato y cuatro de H_2O) a 198-222 pm. La reacción de V_2O_5 y Hacac (*véase*) da $[VO(acac)_2]$ azul que tiene una estructura piramidal de base cuadrada (**21.8**); forma rápidamente complejos con ligandos *N*-dadores que ocupan la posición *trans* al ligando oxo. La sal $[NH_4]_2[VOCl_4]$ puede obtenerse por cristalización de una disolución de $VOCl_3$ y $[NH_4]Cl$ en ácido clorhídrico; el ion $[VOCl_4]^{2-}$ tiene una estructura piramidal de base cuadrada con el ligando oxo en la posición apical. Esta preferencia se ve en derivados relacionados que contienen la unidad $[VO]^{2+}$; su presencia se detecta por una absorción característica en espectroscopía IR alrededor de 980 cm^{-1} (el valor correspondiente para un enlace sencillo V–O es $\approx$480 cm^{-1}).



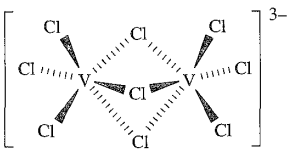
(21.8)

El óxido de vanadio(IV), VO_2, se prepara por calentamiento de V_2O_5 con $H_2C_2O_4$. Cristaliza en la red del rutilo (Figura 5.21) que está distorsionada a 298 K de manera que pares de centros de V(IV) están alternativamente a distancias de 262 y 317 pm; la distancia más corta concuerda con un enlace metal-metal. Este polimorfo es un aislante pero por encima de 343 K, la conductividad eléctrica y la susceptibilidad magnética del VO_2 aumenta al adoptarse la red normal del rutilo. El óxido de vanadio(IV) es azul pero muestra un comportamiento termocrómico (*véase*). Es anfótero y se disuelve en ácidos no oxidantes para dar $[VO]^{2+}$ y en álcali para formar homopolianiones como $[V_{18}O_{42}]^{12-}$, cuyas sales de Na^+ y K^+ pueden aislarse calentan-

do $V(O)SO_4$ y MOH (M = Na o K) en agua a pH 14 en atmósfera inerte. La estructura de $[V_{18}O_{42}]^{12-}$ consiste en unidades VO_5 piramidales de base cuadrada cuyos átomos apicales de O son terminales (es decir, unidades V=O) mientras que los átomos de O basales están implicados en puentes V–O–V para construir una jaula casi esférica. Los aniones relacionados como $[V_{18}O_{42}]^{4-}$, $[V_{18}O_{42}]^{5-}$ y $[V_{18}O_{42}]^{6-}$ contienen formalmente centros de V(IV) y V(V). La cavidad en $[V_{18}O_{42}]^{n-}$ puede acomodar un huésped *aniónico* como en $[V_{18}O_{42}I]^{5-}$ (Figura 21.7f) o $[H_4V_{18}O_{42}X]^{9-}$ (X = Cl, Br, I).

Vanadio(III)

Se conocen todos los trihaluros VF_3, VCl_3, VBr_3 y VI_3. El trifluoruro verde amarillento, insoluble se prepara a partir de V y HF a 500 K. El cloruro de vanadio(III) es un sólido violeta, higroscópico que se disuelve en agua sin descomponerse para dar $[V(H_2O)_6]Cl_3$. El VCl_3 anhidro se prepara por descomposición de VCl_4 a 420 K (Ecuación 21.22), pero por encima de 670 K se desproporciona a VCl_4 y VCl_2. La reacción de VCl_3 con BBr_3 o de V con Br_2 da VBr_3, un sólido negro verdoso soluble en agua que se desproporciona a VBr_2 y VBr_4. El VI_3, marrón e higroscópico, se obtiene a partir de V e I_2 y se descompone por encima de 570 K en VI_2 e I_2. Todos los trihaluros sólidos adoptan una estructura en la cual los centros de V(III) ocupan posiciones octaédricas en una disposición hcp de los átomos de halógeno (es decir, una estructura prototipo de BiI_3).



(21.9)

El vanadio(III) forma una variedad de complejos octaédricos, por ejemplo *mer*-$[VCl_3(THF)_3]$ y *mer*-$[VCl_3(^tBuNC\text{-}C)_3]$ que tienen momentos magnéticos próximos al valor de solo contribución de espín para un ion d^2. El ion $[VF_6]^{3-}$ está presente en sales sencillas como K_3VF_6, pero se observan diferentes estructuras extendidas en otras sales. La reacción de CsCl con VCl_3 a 1000 K produce $Cs_3[V_2Cl_9]$; $[V_2Cl_9]^{3-}$ (**21.9**) es isomorfo de $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ y consiste en dos octaedros que comparten caras *sin* interacción metal-metal. Se conocen ejemplos de complejos con números de coordinación más elevados, por ejemplo $[V(CN)_7]^{4-}$ (bipiramidal pentagonal) preparado a partir de VCl_3 y KCN en disolución acuosa y aislado como la sal de K^+.

El óxido V_2O_3 (que, como Ti_2O_3, adopta la estructura del corindón, *véase*) se obtiene por reducción parcial de V_2O_5 con H_2 o por calentamiento (1300 K) de V_2O_5 con vanadio. Es un sólido negro que, al enfriarlo, exhibe una transición metal-aislante a 155 K. El óxido es exclusivamente básico, disolviéndose en ácidos para dar $[V(H_2O)_6]^{3+}$. El óxido hidratado puede precipitarse añadiendo álcali a disoluciones verdes de sales de vanadio(III). El ion $[V(H_2O)_6]^{3+}$ está presente en alumbres como $[NH_4]V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ formado por reducción electrolítica de $[NH_4][VO_3]$ en ácido sulfúrico.

Vanadio(II)

El VCl_2, verde, se obtiene a partir de VCl_3 y H_2 a 770 K y se convierte en VF_2, azul, por reacción con HF y H_2. También puede obtenerse VCl_2 a partir de VCl_3 como se ha descrito anteriormente y, de manera análoga, pueden obtenerse VBr_2, rojo marrón, y VI_2, violeta, a partir de VBr_3 y VI_3, respectivamente. El fluoruro de vanadio(II) cristaliza con la red del rutilo (Figura 5.21) y se vuelve antiferromagnético por debajo de 40 K. VCl_2, VBr_2 y VI_2 (todos paramagnéticos) poseen la estructura en capas del CdI_2 (Figura 5.22). Los dihaluros son solubles en agua.

El vanadio(II) está presente en disolución acuosa como el ion $[V(H_2O)_6]^{2+}$ *octaédrico*, violeta; puede prepararse por reducción de vanadio en estados de oxidación más elevados por métodos electrolíticos o utilizando amalgama de zinc. Es un reductor fuerte, siendo fácilmente oxidado al exponerlo al aire. Compuestos como las sales de Tutton contienen $[V(H_2O)_6]^{2+}$; por ejemplo $K_2V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ se prepara añadiendo K_2SO_4 a una disolución acuosa de VSO_4 y forma cristales violeta.

Una *sal de Tutton* tiene la fórmula general $[M^I]_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (compárese con un *alumbre*, **Sección 12.9**).

El óxido de vanadio(II) es un sólido gris, metálico que se obtiene por reducción de óxidos superiores a temperatura elevada. Es no estequiométrico, variando la composición desde $VO_{0.8}$ hasta $VO_{1.3}$ y posee una estructura de NaCl (Figura 5.15) o NaCl defectuosa (*véase*). Las propiedades conductoras de los óxidos de metal(II) de la primera fila se comparan en la Sección 27.3.

Los complejos sencillos de vanadio(II) incluyen $[V(CN)_6]^{4-}$, cuya sal de K^+ se prepara por reducción de $K_4[V(CN)_7]$ con K metal en NH_3 líquido; el momento magnético de 3.5 μ_B está próximo al valor de solo contribución de espín de 3.87 μ_B. Se ha aislado $[V(NCMe)_6]^{2+}$ octaédrico en la sal de $[ZnCl_4]^{2-}$ a partir de la reacción de VCl_3 con Et_2Zn en MeCN. El tratamiento de $VCl_2 \cdot 4H_2O$ con phen da $[V(phen)_3]Cl_2$, para el cual $\mu_{ef} = 3.82$ μ_B (300 K), de acuerdo con d^3 octaédrico.

Ejercicios de autoevaluación

1. El momento magnético de una sal verde $K_n[VF_6]$ es 2.79 μ_B a 300 K. ¿Con qué valor de n es consistente?
[*Respuesta* $n = 3$]

2. El complejo octaédrico $[VL_3]$ donde HL = $CF_3COCH_2COCH_3$ (relacionado con Hacac) existe como isómeros *fac* y *mer* en disolución. Dibujar la estructura de estos isómeros y comentar otra isomería para este complejo.
[*Respuesta véanse* Estructuras 1.28 y 1.29, Figura 3.16b, Sección 19.2]

3. El espectro electrónico de $[VCl_3(bpy)]$ muestra una banda asimétrica: $\lambda_{max} = 21\,300$ cm^{-1} con un hombro a 17 400 cm^{-1}. Sugerir una explicación para esta observación.
[*Respuesta* d^1, *véase* Figura 20.4 y discusión]

21.7 Grupo 6: cromo

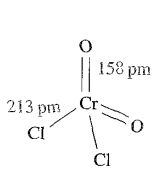
El metal

A temperaturas ordinarias, el Cr metal es resistente al ataque químico (aunque se disuelve en HCl diluido y H_2SO_4). Esta falta de reactividad es de origen cinético más que termodinámico como muestran los pares Cr^{2+}/Cr y Cr^{3+}/Cr de la Figura 21.9. El ácido nítrico pasiva el Cr y éste es resistente a los álcalis. A temperaturas más elevadas el metal es reactivo: descompone el vapor y se combina con O_2, halógenos y la mayor parte de los otros no metales. Los boruros, carburos y nitruros (*véanse* , y) existen en diferentes fases (por ejemplo, CrN, Cr_2N, Cr_3N, Cr_3N_2) y son materiales inertes (por ejemplo, CrN se utiliza en recubrimientos impermeables). El sulfuro negro Cr_2S_3 se forma por combinación directa de los elementos al calentar; se conocen otros sulfuros pero los métodos de síntesis varían.

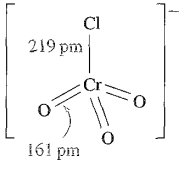
Los principales estados de oxidación del cromo son +6, +3 y +2. Se conocen unos pocos compuestos de Cr(V) y Cr(IV), pero son inestables con respecto a la desproporción. El cromo(0) está estabilizado por ligandos π aceptores (*véase*).

Cromo(VI)

El único haluro de cromo(VI) del que se tiene noticia es el CrF_6 amarillo, producido por fluoración del metal a 670 K y 200 bar seguido de un rápido enfriamiento. El material así preparado reacciona violentamente en aire húmedo y se descompone a 173 K en CrF_5 y F_2; si el CrF_6 existe realmente o no y, si *existe*, la cuestión de si es octaédrico o prismático trigonal son temas controvertidos.[†] Los oxohaluros CrO_2F_2 y CrO_2Cl_2 son mucho más estables. La fluoración del CrO_3 con SeF_4, SF_4 o HF da CrO_2F_2 (cristales violeta, pf 305 K), mientras que CrO_2Cl_2 (líquido rojo, pf 176 K, pe 390 K) se prepara calentando una mezcla de $K_2Cr_2O_7$, KCl y H_2SO_4 concentrado. El cloruro de cromilo es un oxidante y un agente de cloración. Tiene una estructura molecular (**21.10**), es sensible a la luz y se hidroliza rápidamente (Ecuación 21.26); si se añade a una disolución concentrada de KCl, precipita $K[CrO_3Cl]$. La estructura **21.11** muestra el ion $[CrO_3Cl]^-$.



(21.10)



(21.11)

$$2CrO_2Cl_2 + 3H_2O \rightarrow [Cr_2O_7]^{2-} + 4Cl^- + 6H^+ \qquad (21.26)$$

[†] Para una discusión detallada, *véase*: L. G. Vanquickenborne *et al.* (1996), *Inorg. Chem.*, vol. 35, p. 1305 y referencias citadas.

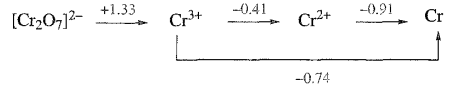


Fig. 21.9 Diagrama de potencial para el cromo a pH 0. Un diagrama de Frost-Ebsworth para el cromo se muestra en la Figura 7.4a.

El óxido de cromo(VI) («ácido crómico»), CrO_3, se separa como un sólido rojo morado cuando se añade H_2SO_4 concentrado a una disolución de una sal de dicromato Cr(VI); es un oxidante potente con aplicación en síntesis orgánica. Funde a 471 K y a temperatura ligeramente más elevada se descompone en Cr_2O_3 y O_2, formándose CrO_2 como intermedio. La estructura en estado sólido del CrO_3 consiste en cadenas de unidades CrO_4 tetraédricas que comparten vértices (como en la Figura 21.7d).

El óxido de cromo(VI) se disuelve en base para dar disoluciones amarillas de $[CrO_4]^{2-}$. Ésta es una base débil y forma $[HCrO_4]^-$ y después H_2CrO_4 al bajar el pH (H_2CrO_4: $pK_a(1) = 0.74$; $pK_a(2) = 6.49$). En disolución estos equilibrios se complican con la formación del dicromato Cr(VI) naranja $[Cr_2O_7]^{2-}$ (Ecuación 21.27).

$$2[HCrO_4]^- \rightleftharpoons [Cr_2O_7]^{2-} + H_2O \qquad (21.27)$$

Una condensación adicional tiene lugar a $[H^+]$ elevada para dar $[Cr_3O_{10}]^{2-}$ y $[Cr_4O_{13}]^{2-}$. La estructura (determinada para sales en estado sólido) de $[Cr_2O_7]^{2-}$ y $[Cr_3O_{10}]^{2-}$ se muestra en la Figura 21.10; como $[CrO_4]^{2-}$, contienen unidades CrO_4 tetraédricas y las cadenas en las especies di y trinucleares contienen tetraedros que comparten vértices (es decir, como en CrO_3). El ion $[Cr_4O_{13}]^{2-}$ tiene una estructura relacionada. No se observan especies superiores y así los cromatos no se asemejan a los vanadatos en su complejidad estructural.

La formación de complejos del Cr(VI) requiere ligandos fuertemente π dadores tales como O^{2-} o $[O_2]^{2-}$. Cuando se añade H_2O_2 a una disolución acidificada de una sal de cromato(VI), el producto (formado como una especie en disolución) es un complejo de color azul violeta intenso que contiene ligandos oxo y peroxo (Ecuación 21.28).

$$[CrO_4]^{2-} + 2H^+ + 2H_2O_2 \rightarrow [Cr(O)(O_2)_2] + 3H_2O \qquad (21.28)$$

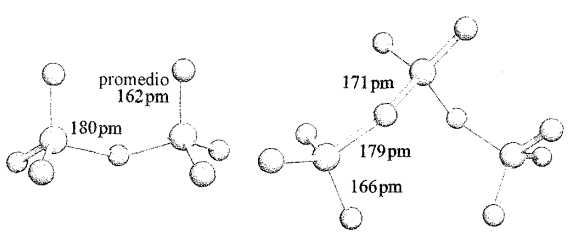


Fig. 21.10 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $[Cr_2O_7]^{2-}$ en la sal de 2-amino-5-nitropiridinio [J. Pecaut *et al.* (1993) *Acta Crystallogr., Sect. B*, vol. 49, p. 277] y (b) $[Cr_3O_{10}]^{2-}$ en la sal de guanidinio [A. Stepien *et al.* (1977) *Acta Crystallogr., Sect. B*, vol. 33, p. 2924]. Código de colores: Cr, verde; O, rojo.

En disolución acuosa, $[Cr(O)(O_2)_2]$ se descompone rápidamente en Cr(III) y O_2. Una disolución en éter es más estable y, a partir de ella, puede aislarse el aducto de piridina $[Cr(O)(O_2)_2(py)]$. En estado sólido, $[Cr(O)(O_2)_2(py)]$ contiene una disposición aproximadamente piramidal pentagonal de átomos de oxígeno con el ligando oxo en la posición apical (Figura 21.11a y b). Si se considera que cada ligando peroxo ocupa una y no dos posiciones de coordinación, entonces el entorno de coordinación es tetraédrico (Figura 21.11c). Este compuesto y otros relacionados (que son explosivos en seco) tienen aplicación como oxidantes en síntesis orgánica. Como otros compuestos de Cr(VI), $[Cr(O)(O_2)_2(py)]$ tiene una susceptibilidad paramagnética muy pequeña (que se origina por el acoplamiento del estado fundamental diamagnético con los estados excitados). La acción del H_2O_2 sobre disoluciones neutras o ligeramente ácidas de $[Cr_2O_7]^{2-}$ (o la reacción entre $[Cr(O)(O_2)_2]$ y álcali) da sales rojo violeta de $[Cr(O)(O_2)_2(OH)]^-$ peligrosamente explosivas, diamagnéticas. Los ligandos imido $[RN]^{2-}$ pueden formalmente sustituir los grupos oxo en especies de Cr(VI), por ejemplo $[Cr(N^tBu)_2Cl_2]$ está relacionado estructuralmente con CrO_2Cl_2.

El cromo(VI) en disolución ácida es un oxidante fuerte (Ecuación 21.29), si bien, a menudo es lento. $Na_2Cr_2O_7$ y $K_2Cr_2O_7$ se preparan a gran escala; $K_2Cr_2O_7$ es menos soluble que $Na_2Cr_2O_7$. Ambos se utilizan mucho como oxidantes en síntesis orgánica. Entre las aplicaciones comerciales están los curtidos, inhibidores de la corrosión e insecticidas; el uso del arseniato de cobre cromado como conservante de la madera está siendo suspendido por razones medioambientales (*véase*). El dicromato Cr(VI) de potasio se utiliza en el análisis volumétrico (por ejemplo, Reacción 21.30) y el cambio de color que acompaña a la reducción de $[Cr_2O_7]^{2-}$ a Cr^{3+} es la base de algunos tipos de unidades para la prueba de alcoholemia, en las cuales el etanol se oxida a acetaldehído. El cromato(VI) de sodio, también un importante oxidante, se obtiene por la Reacción 21.31.

$$[Cr_2O_7]^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$E^\circ = +1.33\ V \qquad (21.29)$$

$$[Cr_2O_7]^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + 6Fe^{3+} \qquad (21.30)$$

$$Na_2Cr_2O_7 + 2NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + H_2O \qquad (21.31)$$

Los compuestos de cromo(VI) son muy tóxicos (posibles cancerígenos) y deben guardarse lejos de material combustible; con algunos compuestos orgánicos tienen lugar reacciones violentas.

Cromo(V) y cromo(IV)

A diferencia de CrF_6, el CrF_5 se conoce bien. Es un sólido rojo, volátil (pf 303 K) formado por combinación directa de los elementos a $\approx$570 K. El vapor es amarillo y contiene moléculas CrF_5 bipiramidal-trigonales distorsionadas. Es un oxidante y agente de fluoración fuerte. Para Cr(V), el fluoruro es el único haluro conocido. Puede obtenerse CrF_4 puro por fluoración de Cr utilizando HF/F_2 en condiciones solvotérmicas. El material puro es violeta, pero el color de las muestras preparadas por diferentes rutas varía (verde, negro verdoso, marrón) siendo afectado por la presencia de impurezas. En fase vapor, el CrF_4 existe como una molécula tetraédrica. El CrF_4 sólido es dimórfico. En α-CrF_4, pares de octaedros CrF_6 (**21.12** y **21.13**) que comparten aristas se agrupan en columnas a través de puentes Cr–F–Cr que implican los átomos marcados como F_a en la estructura **21.12**. En β-CrF_4 se conectan anillos Cr_4F_{20} (**21.14**) a través de los átomos F_a apicales para generar columnas, cada una de las cuales contiene cuatro subcolumnas. Compárese la estructura de α- y β-CrF_4 con la del TiF_4 sólido (Figura 21.5).

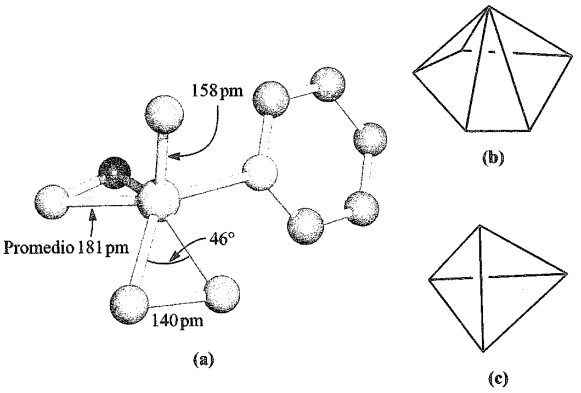
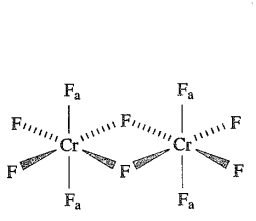
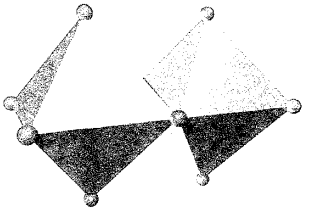


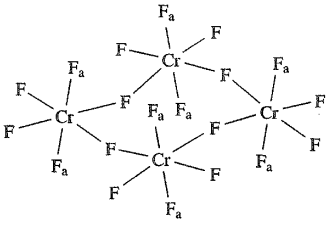
Fig. 21.11 (a) Estructura de $[Cr(O)(O_2)_2(py)]$ determinada por difracción de rayos X [R. Stomberg (1964) *Ark. Kemi*, vol. 22, p. 29]; código de colores: Cr, verde; O, rojo; N, azul; C, gris. El entorno de coordinación puede describirse como (b) piramidal pentagonal o (c) tetraédrico (*véase texto*).



(21.12)



(21.13)



(21.14)

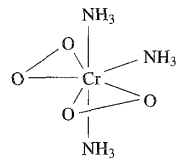
El cloruro y bromuro de cromo(IV) se han preparado pero son inestables.

† El color verde se debe a un complejo sulfato, siendo suministrados los H^+ como ácido sulfúrico; $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ es violeta, *véase* más adelante.

El óxido de cromo(IV), CrO_2, se prepara normalmente por descomposición controlada de CrO_3. Es un sólido negro marrón que tiene la estructura del rutilo y es un conductor metálico (compárese con VO_2). Es ferromagnético y se utiliza ampliamente en cintas magnéticas de grabación.

Cuando una disolución ácida en la cual $[Cr_2O_7]^{2-}$ está oxidando 2-propanol, se añade a $MnSO_4$ acuoso precipita MnO_2, aunque $[Cr_2O_7]^{2-}$ acidificado por sí solo no efectúa esta oxidación. Esta observación es una prueba de la participación de Cr(V) o Cr(IV) en las oxidaciones con dicromato Cr(VI). En condiciones adecuadas, se pueden aislar sales de $[CrO_4]^{3-}$ y $[CrO_4]^{4-}$. Por ejemplo, se produce Sr_2CrO_4 azul oscuro al calentar $SrCrO_4$, Cr_2O_3 y $Sr(OH)_2$ a 1270 K y se obtiene Na_3CrO_4 por reacción de Na_2O, Cr_2O_3 y Na_2CrO_4 a 770 K.

Pueden estabilizarse los complejos de cromo(V) con ligandos π dadores, por ejemplo $[CrF_6]^-$, $[CrOF_4]^-$, $[CrOF_5]^{2-}$ y $[Cr(N^tBu)Cl_3]$. Los complejos peroxo que contienen $[Cr(O_2)_4]^{3-}$ se obtienen por reacción de cromato(V) con H_2O_2 en disolución alcalina; $[Cr(O_2)_4]^{3-}$ tiene estructura dodecaédrica. Estas sales son explosivas pero menos peligrosas que los complejos peroxo de Cr(VI). El complejo peroxo de Cr(IV) $[Cr(O_2)_2(NH_3)_3]$ (**21.15**), explosivo, se forma cuando reacciona $[Cr_2O_7]^{2-}$ con NH_3 acuoso y H_2O_2; un complejo relacionado es $[Cr(O_2)_2(CN)_3]^{3-}$.



(21.15)

Ejercicios de autoevaluación

1. La estructura en estado sólido de $[XeF_5]^+[CrF_5]^-$ contiene cadenas infinitas de octaedros CrF_6 distorsionados conectados a través de vértices *cis*. Dibujar parte de la cadena, asegurándose de que se mantiene la estequiometría 1 : 5 Cr : F.

2. Suponiendo que los cationes en $[XeF_5]^+[CrF_5]^-$ son discretos, ¿qué geometría para cada catión sería consistente con el modelo RPECV?

[*Para la respuesta a los dos ejercicios, véase*: K. Lutar *et al.* (1998) *Inorg. Chem.*, vol. 37, p. 3002.]

Cromo(III)

El estado de oxidación +3 es el más estable para el cromo en sus compuestos y domina la coordinación octaédrica para los centros de Cr(III). La Tabla 20.3 muestra el valor grande de EECL asociado con la configuración octaédrica d^3 y los complejos de Cr(III) son, por lo general, cinéticamente inertes (*véase*).

El $CrCl_3$ anhidro (sólido violeta rojo, pf 1425 K) se prepara a partir del metal y Cl_2 y se convierte en CrF_3 verde por calentamiento con HF a 750 K. El CrF_3 sólido es isoestructural con VF_3 y $CrCl_3$ adopta una estructura de BiI_3. El tribromuro y triyoduro, verde oscuro, pueden prepararse a partir de Cr y el respectivo halógeno y son isoestructurales con $CrCl_3$. El trifluoruro de cromo(III) es moderadamente soluble y puede precipitarse como hexahidrato. La formación e isomería de hidratación en $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ se describieron en la Sección 19.8. Aunque el $CrCl_3$ puro es insoluble en agua, la adición de trazas de Cr(II) (por ejemplo, $CrCl_2$) tiene como resultado la disolución; la rápida reacción redox entre Cr(III) en la red de $CrCl_3$ y Cr(II) en disolución es seguida por una rápida sustitución de Cl^- por H_2O en la superficie del sólido porque el Cr(II) es lábil (*véase*).

El óxido de cromo(III) se prepara por combinación de los elementos a temperatura elevada, por reducción de CrO_3 o por la Reacción 21.32. Tiene estructura de corindón (Sección 12.7) y es semiconductor y antiferromagnético ($T_N = 310$ K). Comercialmente, el Cr_2O_3 se utiliza en abrasivos y es un pigmento verde importante; el dihidrato (*verde de Guignet*) se utiliza en pinturas. Las trazas de Cr(III) en Al_2O_3 originan el color rojo de los rubíes (*véase*).

$$[NH_4]_2[Cr_2O_7] \xrightarrow{\Delta} Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O \qquad (21.32)$$

Se conocen numerosos complejos octaédricos de Cr(III), mononucleares con momentos magnéticos cercanos al valor de solo contribución de espín de 3.87 μ_B (Tabla 20.7); los espectros electrónicos de complejos octaédricos d^3 contienen tres absorciones debidas a transiciones «*d-d*» (*véase*). Ejemplos seleccionados de complejos octaédricos de Cr(III) son $[Cr(acac)_3]$, $[Cr(ox)_3]^{3-}$, $[Cr(en)_3]^{3+}$, $[Cr(bpy)_3]^{3+}$, *cis* y *trans*-$[Cr(en)_2F_2]^+$, *trans*-$[CrCl_2(MeOH)_4]^+$, $[Cr(CN)_6]^{3-}$ y $[Cr(NH_3)_2(S_5)_2]^-$ ($[S_5]^{2-}$ es bidentado, *véase* para estructuras relacionadas). Los halocomplejos incluyen $[CrF_6]^{3-}$, $[CrCl_6]^{3-}$ y $[Cr_2Cl_9]^{3-}$. $Cs_3[Cr_2Cl_9]$, violeta, se prepara por la Reacción 21.33; $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ es isoestructural en $[V_2Cl_9]^{3-}$ (**21.9**) y los datos magnéticos son consistentes con la presencia de tres electrones desapareados por centro de Cr(III), es decir *no* hay interacción Cr–Cr.

$$3CsCl + 2CrCl_3 \xrightarrow{\text{en estado fundido}} Cs_3[Cr_2Cl_9] \qquad (21.33)$$

$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, violeta pálido, se obtiene en disolución acuosa cuando se reduce $[Cr_2O_7]^{2-}$ con SO_2 o con EtOH y H_2SO_4 por debajo de 200 K. La sal más común que contiene $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ es el alumbre de cromo $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ se ha caracterizado estructuralmente en estado sólido en varias sales, por ejemplo $[Me_2NH_2][Cr(H_2O)_6][SO_4]_2$ (Cr–O promedio = 196 pm). A partir de disoluciones acuosas de sales de Cr(III), el álcali precipita Cr_2O_3 que se disuelve para dar $[Cr(OH)_6]^{3-}$. El ion hexaacuo es bastante ácido ($pK_a \approx 4$) y en disolución hay especies con puentes hidroxo (*véase* y la discusión que la acompaña); La Figura 21.12 muestra la estructura de $[Cr_2(H_2O)_8(\mu\text{-}OH)_2]^{4+}$. La adición de NH_3 a disoluciones acuosas de $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ tiene como resultado una lenta formación de aminocomplejos; es preferible utilizar precursores de Cr(II) ya que la sustitución es más rápida (*véase*). El com-

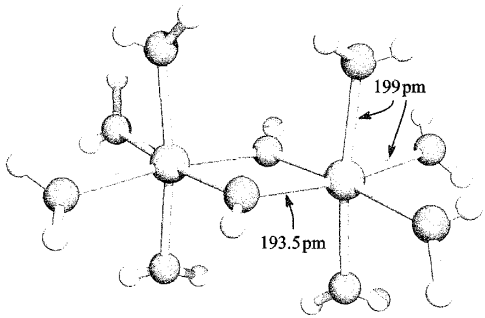
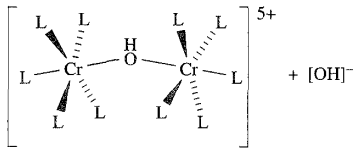
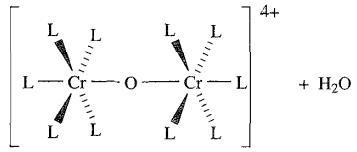


Fig. 21.12 Estructura de $[Cr_2(H_2O)_8(\mu\text{-}OH)_2]^{4+}$ determinada por difracción de rayos X para la sal mesitileno-2-sulfonato; la separación de Cr····Cr *no enlazadas* es 301 pm [L. Spiccia *et al.* (1987) *Inorg. Chem.*, vol. 26, p. 474]. Código de colores: Cr, verde; O, rojo; H, blanco.

plejo dinuclear **21.16** se convierte reversiblemente en **21.17**, con puentes oxo, en presencia de álcali (Ecuación 21.34).



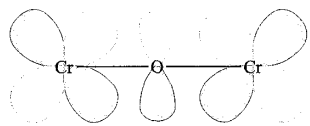
(21.16)



(21.17)

$$+ [OH]^- \rightleftharpoons + H_2O \qquad (21.34)$$

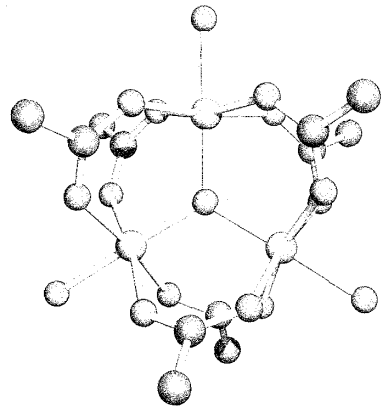
Los dos centros de Cr(III) (d^3) en el complejo **21.17** están acoplados de manera antiferromagnética y esto se explica en términos de un enlace π (*d*-*p*) en el que intervienen orbitales *d* del Cr y orbitales *p* del O (diagrama **21.18**). Un acoplamiento antiferromagnético débil ocurre también entre los centros de Cr(III) en complejos trinucleares del tipo $[Cr_3L_3(\mu\text{-}O_2CR)_6(\mu_3\text{-}O)]^+$ (Figura 21.13).



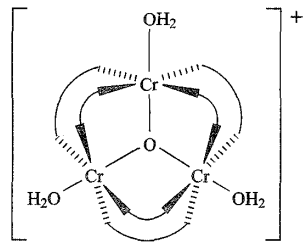
(21.18)

Cromo(II)

CrF_2, $CrCl_2$ y $CrBr_2$ anhidros se preparan por reacción de Cr con HX (X = F, Cl, Br) a >850 K; el CrI_2 se forma calentando los



(a)



(b)

Fig. 21.13 Miembro representativo de la familia de complejos $[Cr_3L_3(\mu\text{-}O_2CR)_6(\mu_3\text{-}O)]^+$: (a) estructura de $[Cr_3(H_2O)_3(\mu\text{-}O_2CMe)_6(\mu_3\text{-}O)]^+$ (difracción de rayos X) en la sal cloruro hidratada [C. E. Anson *et al.* (1997) *Inorg. Chem.*, vol. 36, p. 1265] y (b) representación esquemática del mismo complejo. En (a) los átomos de H se ha omitido por claridad; código de colores: Cr, verde; O, rojo; C, gris.

elementos. El fluoruro y el cloruro adoptan una estructura de rutilo distorsionada (Figura 5.21), mientras que $CrBr_2$ y CrI_2 cristalizan con estructura de CdI_2 distorsionada (Figura 5.22); las distorsiones se originan por el efecto de Jahn-Teller (d^4 de alto espín). Los cristales de $CrCl_2$ son incoloros pero se disuelven en agua para dar disoluciones azules del ion hexaacuo, fuertemente reductor. Las disoluciones de $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ se obtienen normalmente disolviendo Cr en ácidos o por reducción (amalgama de Zn o electrolíticamente) de disoluciones de Cr(III). Pueden aislarse sales hidratadas como $Cr(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $CrCl_2 \cdot 4H_2O$ y $CrSO_4 \cdot 7H_2O$ de disoluciones, pero no pueden deshidratarse sin descomposición.

Ejercicios de autoevaluación

1. El CrI_2 adopta una estructura de CdI_2 distorsionada. ¿Cuál es el entorno para cada centro de Cr(II)?

[*Respuesta véase* Figura 5.22; el Cr sustituye al Cd]

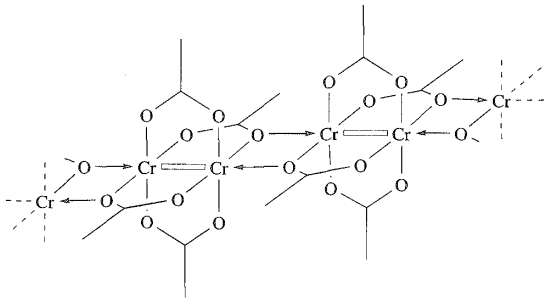
2. En el $CrBr_2$ cuatro distancias Cr–Br son 254 pm y dos 300 pm. ¿Cuál es la configuración electrónica *d* del centro de Cr? Explicar el origen de la diferencia en las longitudes de enlace. [*Respuesta* d^4; *véase* Sección 20.3]

Para el par Cr^{3+}/Cr^{2+}, $E^\circ = -0.41$ V y los compuestos de Cr(II) desprenden H_2 del agua lentamente y también experimentan oxidación con el O_2 (*véase*). El diagrama de potencial de la Figura 21.9 muestra que los compuestos de Cr(II) son estables con respecto a la desproporción. El estudio de la oxidación de especies de Cr^{2+} ha desempeñado un papel importante en la determinación de mecanismos de reacciones redox (*véase*).

Los complejos de Cr(II) incluyen aniones haluro como $[CrX_3]^-$, $[CrX_4]^{2-}$, $[CrX_5]^{3-}$ y $[CrX_6]^{4-}$. A pesar de la variedad de fórmulas, los centros de Cr(II) en los sólidos están normalmente en posición octaédrica, por ejemplo $[CrCl_3]^-$ consiste en cadenas de octaedros distorsionados que comparten caras, siendo la distorsión un efecto de Jahn-Teller. Algunas de estas sales muestran interesantes propiedades magnéticas. Por ejemplo, las sales de $[CrCl_4]^{2-}$ muestran *acoplamiento ferromagnético* (a diferencia del acoplamiento antiferromagnético que es un fenómeno más común, *véase*) a baja temperatura, con valores de T_C en el rango 40-60 K; la comunicación entre los centros metálicos es a través de interacciones puente Cr–Cl–Cr.

Enlaces múltiples cromo-cromo

Los carboxilatos de cromo(II) son dímeros de fórmula general $[Cr_2(\mu\text{-}O_2CR)_4]$ o $[Cr_2L_2(\mu\text{-}O_2CR)_4]$ y son ejemplos de complejos metálicos del bloque *d* que implican enlace múltiple metal-metal. Por ejemplo, cuando se añade $CrCl_2$ acuoso a una disolución acuosa saturada de $Na[MeCO_2]$, precipita $[Cr_2(H_2O)_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4]$ rojo. La Figura 21.14 muestra la estructura de $[Cr_2(\mu\text{-}O_2CC_6H_2\text{-}2,4,6\text{-}{}^iPr_3)_4]$ y $[Cr_2(py)_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4]$. La diferencia significativa entre estos dos compuestos es la presencia de ligandos axiales, es decir, los ligandos piridina en el último complejo. Incluso cuando no hay ligandos axiales puede tener lugar la asociación en estado sólido, como se observa en $[Cr_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4]$ (**21.19**). En $[Cr_2(\mu\text{-}O_2CC_6H_2\text{-}2,4,6\text{-}{}^iPr_3)_4]$, el impedimento estérico de los sustituyentes arilo impide la asociación y el sólido contiene moléculas discretas (Figura 21.14a).



(21.19)

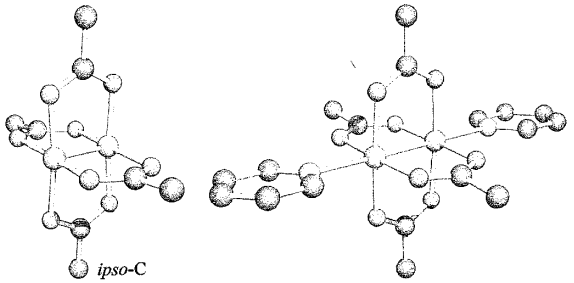


Fig. 21.14 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $[Cr_2(\mu\text{-}O_2CC_6H_2\text{-}2,4,6\text{-}{}^iPr_3)_4]$ en el que solo se muestran los átomos de C *ipso* de los sustituyentes arilo [F. A. Cotton *et al.* (2000) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, p. 416] y (b) $[Cr_2(py)_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4]$ en el que se omiten los átomos de H por claridad [F. A. Cotton *et al.* (1980) *Inorg. Chem.*, vol. 19, p. 328]. Código de colores: Cr, verde; O, rojo; C, gris; N, azul.

Los compuestos de tipo $[Cr_2(\mu\text{-}O_2CR)_4]$ y $[Cr_2L_2(\mu\text{-}O_2CR)_4]$ son *diamagnéticos*, poseen enlaces Cr–Cr *cortos* (compárese con 258 pm en Cr metal) y tienen conformaciones eclipsadas de los ligandos. Estas propiedades concuerdan con el hecho de que los electrones *d* del Cr(II) intervienen en la formación de enlaces *cuádruples*. Que los ligandos puente en $[Cr_2(\mu\text{-}O_2CR)_4]$ estén eclipsados es menos sorprendente que en complejos con ligandos monodentados, por ejemplo $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (*véase*), pero esta observación es un rasgo clave en la descripción del enlace metal-metal cuádruple. El enlace en $[Cr_2(\mu\text{-}O_2CR)_4]$ puede describirse como se muestra en la Figura 21.15. Por definición, se considera que los átomos de Cr están en el eje *z* y cada átomo de Cr utiliza cuatro (s, p_x, p_y y $d_{x^2-y^2}$) de sus nueve orbitales atómicos para formar enlaces Cr–O. Ahora supongamos que se mezclan los orbitales p_z y d_{z^2} para dar dos orbitales híbridos dirigidos a lo largo del eje *z*. Cada átomo de Cr tiene cuatro orbitales disponibles para el enlace metal-metal: d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} y un híbrido $p_zd_{z^2}$; el segundo híbrido $p_zd_{z^2}$ es no enlazante y está dirigido hacia el exterior de la unidad Cr–Cr (*véase* a continuación). La Figura 21.15a muestra que el solapamiento de los orbitales híbridos $p_zd_{z^2}$ del metal conduce a la formación de enlace σ, mientras que el solapamiento de $d_{xz} - d_{xz}$ y $d_{yz} - d_{yz}$ da un par degenerado de orbitales π. Finalmente, el solapamiento de los orbitales d_{xy} origina un enlace δ. El grado de solapamiento sigue el orden $\sigma > \pi > \delta$ y la Figura 21.15b muestra un diagrama de niveles de energía aproximado para los OM σ, π, δ, σ^*, π^* y δ^*. Cada centro de Cr(II) proporciona cuatro electrones para la formación del enlace Cr–Cr que ocupan los OM de la Figura 21.15b para dar una configuración $\sigma^2\pi^4\delta^2$, es decir, un enlace cuádruple. Una consecuencia de esta representación del enlace es que el componente δ obliga a que las dos unidades CrO_4 estén eclipsadas. El color rojo de $[Cr_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4]$ ($\lambda_{max} = 520$ nm, *véase*) y complejos relacionados puede entenderse en función de la separación de energía δ-δ^* y una transición $\sigma^2\pi^4\delta^1\delta^{*1} \leftarrow \sigma^2\pi^4\delta^2$.

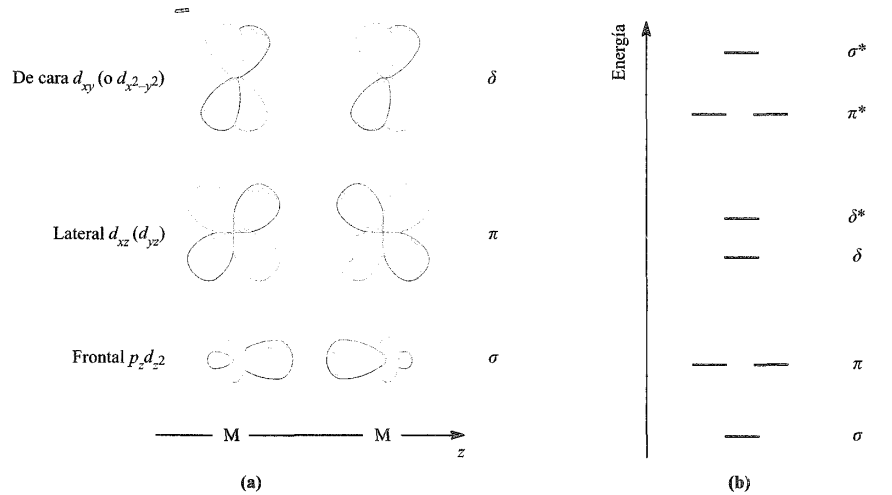
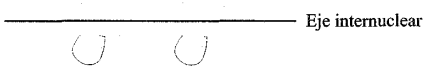
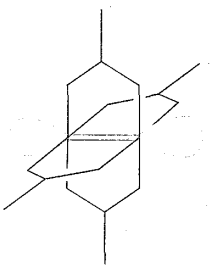


Fig. 21.15 (a) Formación de los componentes σ, π y δ de un enlace cuádruple metal-metal por solapamiento de los orbitales adecuados del metal. *Ambos* orbitales atómicos, d_{xz} y d_{yz}, se utilizan para formar enlaces π, pero *o* el orbital atómico d_{xy} *o* el $d_{x^2-y^2}$ se utiliza para la formación del enlace δ, siendo la elección arbitraria dependiendo de cuál se ha «elegido» para la formación del enlace Cr–O. (b) Niveles de energía aproximados de los OM metal-metal enlazantes y antienlazantes.

Un *enlace* δ se forma por el solapamiento de cara de dos orbitales d_{xz} (o dos d_{yz} o dos d_{xy}). El OM resultante posee *dos* planos nodales que contienen el eje internuclear:



Plano nodal



= M M

(21.20)

Esta descripción del enlace para $[Cr_2(\mu\text{-}O_2CR)_4]$ deja un orbital híbrido $p_z d_{z^2}$ no enlazante dirigido hacia fuera, por átomo de Cr (**21.20**); la formación de complejos con dadores como H_2O y piridina (Figura 21.14b) ocurre por cesión de un par solitario de electrones a cada orbital vacío. La longitud de enlace Cr–Cr aumenta de manera apreciable cuando se introducen ligandos axiales, por ejemplo de 197 a 239 pm al pasar de $[Cr_2(\mu\text{-}O_2CC_6H_2\text{-}2,4,6\text{-}{}^iPr_3)_4]$ a $[Cr_2(MeCN)_2(\mu\text{-}O_2CC_6H_2\text{-}2,4,6\text{-}{}^iPr_3)_4]$.

21.8 Grupo 7: manganeso

El metal

El Mn metálico es lentamente atacado por el agua y se disuelve rápidamente en ácidos (por ejemplo, Ecuación 21.35). El metal finamente dividido es pirofórico en el aire, pero el metal en piezas no es atacado a no ser que se caliente (Ecuación 21.36). A temperaturas elevadas, se combina con la mayor parte de los no metales, por ejemplo N_2 (Ecuación 21.37), halógenos (Ecuación 21.38), C, Si y B (*véanse* , y).

$$Mn + 2HCl \rightarrow MnCl_2 + H_2 \qquad (21.35)$$

$$3Mn + 2O_2 \xrightarrow{\Delta} Mn_3O_4 \qquad (21.36)$$

$$3Mn + N_2 \xrightarrow{\Delta} Mn_3N_2 \qquad (21.37)$$

$$Mn + Cl_2 \xrightarrow{\Delta} MnCl_2 \qquad (21.38)$$

El manganeso exhibe el intervalo más amplio de estados de oxidación de todos los metales de la primera fila del bloque *d*; los estados más bajos están estabilizados por ligandos π aceptores, normalmente en complejos organometálicos (*véase*). Sin embargo la disolución de polvo de Mn en NaCN acuoso libre de aire da el complejo de Mn(I) $Na_5[Mn(CN)_6]$.

La Sección 21.8 describe especies Mn(II)-Mn(VII) y en la se dio un diagrama de potencial para el manganeso; en la se mostró un diagrama de Frost-Ebsworth. Al pasar de Cr a Mn hay un cambio acusado de la estabilidad con respecto a la oxidación de M^{2+} (Ecuación 21.39); la diferencia en los valores de E^o tiene su origen en la tercera energía de ionización del Mn, mucho más elevada (*véase*). Todos los estados de oxidación por encima de Mn(II) son agentes oxidantes fuertes.

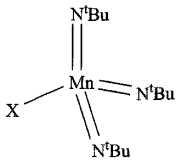
$$M^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons M^{2+}(aq) \quad \begin{cases} M = Mn, \ E^\circ = +1.54 \text{ V} \\ M = Cr, \ E^\circ = -0.41 \text{ V} \end{cases} \qquad (21.39)$$

Manganeso(VII)

No se han aislado haluros binarios de Mn(VII). Los oxohaluros MnO_3F y MnO_3Cl pueden prepararse por reacción de $KMnO_4$ con HSO_3X (X = F o Cl) a baja temperatura; ambos son oxidantes fuertes y se descomponen con explosión a temperatura ambiente. MnO_3F y MnO_3Cl tienen estructura molecular (C_{3v}). Los grupos oxo e imido, $[RN]^{2-}$, son isoelectrónicos y los compuestos del tipo $Mn(NR)_3Cl$ han sido preparados por reacción de un complejo de $MnCl_3$ con $RNH(SiMe_3)$; el grupo cloruro en $Mn(NR)_3Cl$ puede sustituirse por una serie de aniones (Figura 21.16).

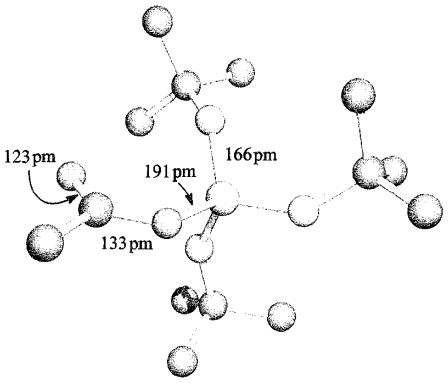
La química del manganeso(VII) está dominada por el ion manganato(VII) (permanganato). La sal de potasio, $KMnO_4$, es un oxidante fuerte y es corrosivo para el tejido humano; se fabrica a gran escala (*véase*) por conversión de MnO_2 en K_2MnO_4 seguida de oxidación electrolítica. En química analítica, la determinación de Mn supone la oxidación de Mn(II) a $[MnO_4]^-$ con bismutato, peryodato o peroxodisulfato. El $KMnO_4$ forma cristales de color negro morado oscuro y es isoestructural de $KClO_4$; los iones $[MnO_4]^-$ tetraédricos tienen enlaces equivalentes (Mn–O = 163 pm). Las disoluciones acuosas de $KMnO_4$ depositan MnO_2 al dejarlas en reposo. Aunque el $KMnO_4$ es insoluble en benceno, la adición del éter cíclico 18-corona-6 tiene como resultado la formación de [K(18-corona-6)][$KMnO_4$], soluble (*véase*). El permanganato de potasio es de color intenso debido a la transferencia de carga (O → Mn). También muestra un débil paramagnetismo independiente de la temperatura que se origina por el acoplamiento del estado fundamental diamagnético del $[MnO_4]^-$ con los estados excitados paramagnéticos bajo la influencia de un campo magnético.

El ácido libre $HMnO_4$ puede obtenerse por evaporación a baja temperatura de su disolución acuosa (preparada por intercambio de iones). Es un agente oxidante violento y explota por encima de 273 K. El anhidrido de $HMnO_4$ es Mn_2O_7, preparado por la acción de H_2SO_4 sobre $KMnO_4$ puro. Es un líquido verde, higroscópico y muy explosivo, inestable por encima de 263 K (Ecuación 21.40) y tiene la estructura molecular **21.21**.



por ejemplo, X = Cl, O_2CMe, OC_6F_5

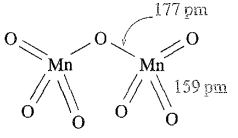
(a)



(b)

Fig. 21.16 (a) Ejemplos de complejos imido de manganeso(VII). (b) Estructura de $[Mn(N^tBu)_3(O_2CMe)]$ determinada por difracción de rayos X [A. A. Danopoulos *et al.* (1994) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 1037]. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad; código de colores: Mn, naranja; N, azul; O, rojo; C, gris.

$$2Mn_2O_7 \xrightarrow{>263 \text{ K}} 4MnO_2 + 3O_2 \qquad (21.40)$$



(21.21)

APLICACIONES

Cuadro 21.4 $KMnO_4$: un potente oxidante en juego

Se preparan unos 0.05 Mt al año de $KMnO_4$ en todo el mundo. Aunque esta cantidad no compite con la de compuestos químicos inorgánicos como CaO, NH_3, TiO_2 y los principales ácidos minerales, el papel del $KMnO_4$ como agente oxidante es de todas formas de una extraordinaria importancia. Además de las oxidaciones de compuestos orgánicos en procesos de fabricación industriales, el $KMnO_4$ se utiliza en la purificación del agua donde es preferible al Cl_2 por dos razones: no afecta al sabor del agua y el MnO_2 (producido en la reducción) es un coagulante para las impurezas particuladas. El poder oxidante del $KMnO_4$ también se aplica a la eliminación de impurezas, por ejemplo en la purificación de MeOH, EtOH, $MeCO_2H$ y $NC(CH_2)_4CN$ (precursor en la fabricación del nailon). Algunos procesos comerciales de blanqueo utilizan $KMnO_4$, por ejemplo decoloración de tejidos de algodón, fibras de yute y cera de abeja.

Las Ecuaciones 21.41-21.43 muestran la reducción de $[MnO_4]^-$ a Mn(VI), Mn(IV) y Mn(II), respectivamente.

$$[MnO_4]^-(aq) + e^- \rightleftharpoons [MnO_4]^{2-}(aq)$$
$$E^\circ = +0.56\ V \qquad (21.41)$$

$$[MnO_4]^-(aq) + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$$
$$E^\circ = +1.69\ V \qquad (21.42)$$

$$[MnO_4]^-(aq) + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$$
$$E^\circ = +1.51\ V \qquad (21.43)$$

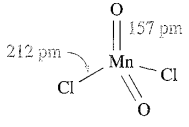
La concentración de H^+ juega un papel importante en el tipo de reducción que tiene lugar (*véase*). Aunque muchas reacciones del $KMnO_4$ pueden comprenderse considerando potenciales redox, los factores cinéticos también son importantes. El permanganato a pH 0 debería oxidar el agua, pero en la práctica la reacción es muy lenta. También debería oxidar $[C_2O_4]^{2-}$ a temperatura ambiente, pero la Reacción 21.44 es muy lenta a menos que se añada Mn^{2+} o se eleve la temperatura.

$$2[MnO_4]^- + 16H^+ + 5[C_2O_4]^{2-} \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2 \qquad (21.44)$$

Se han llevado a cabo muchos estudios sobre el mecanismo de dichas reacciones y, como en las oxidaciones con $[Cr_2O_7]^{2-}$, se ha demostrado que intervienen estados de oxidación intermedios.

Manganeso(VI)

No se han aislado haluros binario de Mn(VI) y el único oxohaluro es MnO_2Cl_2 (**21.22**). Se prepara reduciendo $KMnO_4$ con SO_2 a temperatura baja en HSO_3Cl y es un líquido marrón que se hidroliza rápidamente y se descompone a 240 K.



(21.22)

Las sales de $[MnO_4]^{2-}$, verde oscuro, se preparan por fusión de MnO_2 con hidróxidos metálicos del grupo 1 en presencia de aire o por la Reacción 21.45. Esta oxidación puede invertirse por la Reacción 21.46.

$$4[MnO_4]^- + 4[OH]^- \rightarrow 4[MnO_4]^{2-} + 2H_2O + O_2 \qquad (21.45)$$

$$2[MnO_4]^{2-} + Cl_2 \rightarrow 2[MnO_4]^- + 2Cl^- \qquad (21.46)$$

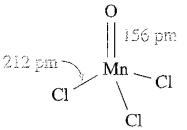
El manganato(VI) es inestable con respecto a la desproporción (Ecuación 21.47) en presencia de ácidos incluso débiles como H_2CO_3 y por lo tanto no se forma en la reducción de $[MnO_4]^-$ acidificado.

$$3[MnO_4]^{2-} + 4H^+ \rightarrow 2[MnO_4]^- + MnO_2 + 2H_2O \qquad (21.47)$$

El ion $[MnO_4]^{2-}$ es tetraédrico (Mn–O = 166 pm) y K_2MnO_4 es isomorfo de K_2CrO_4 y K_2SO_4. A 298 K, el momento magnético de K_2MnO_4 es 1.75 μ_B (d^1). El anión tetraédrico $[Mn(N^tBu)_4]^{2-}$ (un análogo imido de $[MnO_4]^{2-}$) se prepara por tratamiento de $Mn(N^tBu)_3Cl$ con $Li[NH^tBu]$.

Manganeso(V)

Aunque los estudios del sistema MnF_3/F_2 indican la existencia de MnF_5 en fase gas, no se han aislado haluros binarios de Mn(V). El único oxohaluro es $MnOCl_3$ (**21.23**) que se prepara por reacción de $KMnO_4$ con $CHCl_3$ en HSO_3Cl. Por encima de 273 K, el $MnOCl_3$ se descompone y en aire húmedo se hidroliza a $[MnO_4]^{3-}$. Las sales de $[MnO_4]^{3-}$ son azules y sensibles a la humedad; las más accesibles son $K_3[MnO_4]$ y $Na_3[MnO_4]$ que se preparan por reducción de $[MnO_4]^-$ en disolución acuosa concentrada de KOH o NaOH a 273 K. Las disoluciones de $[MnO_4]^{3-}$ deben ser fuertemente alcalinas para impedir la desproporción, que ocurre con rapidez en medio débilmente alcalino (Ecuación 21.48) o ácido (Ecuación 21.49).



(21.23)

$$2[MnO_4]^{3-} + 2H_2O \rightarrow [MnO_4]^{2-} + MnO_2 + 4[OH]^- \qquad (21.48)$$

$$3[MnO_4]^{3-} + 8H^+ \rightarrow [MnO_4]^- + 2MnO_2 + 4H_2O \qquad (21.49)$$

La estructura tetraédrica de $[MnO_4]^{3-}$ ha sido confirmada en estado sólido en $Na_{10}Li_2(MnO_4)_4$; los enlaces Mn–O son más largos (170 pm) que en manganato(VI) o manganato(VII). Los momentos magnéticos de las sales de $[MnO_4]^{3-}$ tienen un valor típico de $\approx 2.8\ \mu_B$.

Ejercicios de autoevaluación

1. Se ha estimado, por datos de espectroscopía electrónica, que los valores de Δ_t para $[MnO_4]^{3-}$, $[MnO_4]^{2-}$ y $[MnO_4]^-$ son 11 000, 19 000 y 26 000 cm^{-1}, respectivamente. Comentar esta tendencia.
   [*Respuesta véase* la discusión de la tendencia en la Tabla 20.2]
2. Los valores de μ_{ef} para K_2MnO_4 y K_3MnO_4 son 1.75 y 2.80 μ_B (296 K) respectivamente, mientras que $KMnO_4$ es diamagnético. Razonar estas observaciones.
   [*Respuesta* se relacionan con la configuración d^n; *véase* Tabla 20.7]

Manganeso(IV)

El único haluro binario de Mn(IV) es MnF_4, preparado a partir de los elementos. Es un sólido azul inestable que se descompone a temperatura ambiente (Ecuación 21.50). El MnF_4 cristalino es dimórfico. Los bloques de construcción para α-MnF_4 son tetrámeros como los de VF_4 y β-CrF_4 (**21.14**). Sin embargo, en estos tres fluoruros metálicos, el montaje de los tetrámeros es diferente y, en el α-MnF_4, están unidos para dar una red tridimensional.

$$2MnF_4 \rightarrow 2MnF_3 + F_2 \qquad (21.50)$$

El óxido de manganeso(IV) es polimórfico y a menudo notablemente no estequiométrico. Solo la forma β de alta temperatura tiene la estequiometría MnO_2 y adopta la estructura del rutilo (Figura 5.21). Actúa como oxidante al calentarlo con ácidos concentrados (por ejemplo, Reacción 21.51).

$$MnO_2 + 4HCl \xrightarrow{\Delta} MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O \qquad (21.51)$$

Las formas hidratadas de MnO_2 son muy insolubles y con frecuencia se obtienen como precipitados oscuros de color marrón-negro en reacciones redox que implican $[MnO_4]^-$ (Ecuación 21.42) cuando $[H^+]$ no es suficiente para permitir la reducción a Mn^{2+}.

La reacción de Mn_2O_3 con $CaCO_3$ a 1400 K da Ca_2MnO_4 que contiene formalmente $[MnO_4]^{4-}$. Sin embargo, Ca_2MnO_4 cristaliza con una estructura en capas en la cual cada centro de Mn(IV) está en un entorno MnO_6 octaédrico y no hay iones $[MnO_4]^{4-}$ aislados.

La química de coordinación del Mn(IV) es limitada. Los complejos mononucleares incluyen $[Mn(CN)_6]^{2-}$ y $[MnF_6]^{2-}$. El ciano complejo se prepara por oxidación de $[Mn(CN)_6]^{3-}$ y tiene un momento magnético de 3.94 μ_B. Las sales de $[MnF_6]^{2-}$ también tienen valores de μ_{ef} próximos al valor de solo contribución de espín de 3.87 μ_B; $[MnF_6]^{2-}$ se prepara por fluoración de mezclas de cloruros o por reducción de $[MnO_4]^-$ con H_2O_2 en HF acuoso. La Reacción 21.52 muestra el primer método no electrolítico viable para producir F_2.

$$K_2[MnF_6] + 2SbF_5 \xrightarrow{\Delta} MnF_2 + 2K[SbF_6] + F_2 \qquad (21.52)$$

La estructura de K_2MnF_6 es un prototipo para algunos sistemas AB_2X_6 (por ejemplo, Cs_2FeF_6 y K_2PdF_6). Es mejor considerarlo como una disposición de empaquetamiento compacto de iones K^+ y F^- en una secuencia cúbico-hexagonal alternada; los centros de Mn^{4+} ocupan algunos de los huecos octaédricos de manera que están rodeados por seis iones F^- dando iones $[MnF_6]^{2-}$ presentes en la red. Tipos de red estrechamente relacionados son K_2GeF_6 y K_2PtCl_6 en las cuales los iones K^+ y X^- de cada compuesto forman disposiciones hcp o ccp, respectivamente.[†]

Ejercicios de autoevaluación

1. Calcular μ(solo espín) para $[Mn(CN)_6]^{2-}$ [*Respuesta* 3.87 μ_B]
2. Explicar por qué no son importantes las contribuciones orbitales al momento magnético de $[MnF_6]^{2-}$ y $[Mn(CN)_6]^{2-}$. [*Respuesta* configuración electrónica t_{2g}^3; *véase* Sección 20.8]
3. En el espectro electrónico de $[Mn(CN)_6]^{2-}$, se podrían esperar tres absorciones derivadas de transiciones permitidas por espín. ¿Cuál sería la asignación de estas transiciones? [*Respuesta véase* Figura 20.18 y discusión]

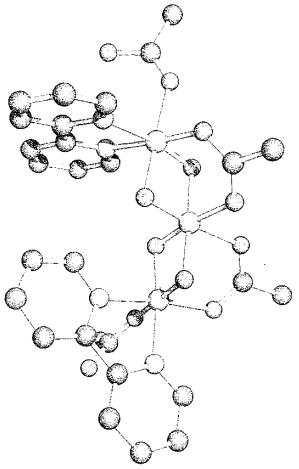


Fig. 21.17 Estructura de $[Mn_3O_4(O_2CMe)_4(bpy)_2]$, un compuesto modelo para el clúster de manganeso en el fotosistema II. La estructura se determinó por difracción de rayos X a 110 K; los átomos de H se omiten por claridad [S. Bhaduri *et al.* (2002) *Chem. Commun.*, p. 2352]. Código de colores: Mn, naranja; N, azul; C, gris; O, rojo.

Se han estudiado una serie de complejos multinucleares de manganeso como modelos para la enzima *fotosistema II* (PSII) que convierte H_2O en O_2 (Ecuación 21.53).

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (21.53)$$

Se propone que el lugar en PSII que facilita la Reacción 21.53 es un clúster Mn_4 con una unidad $[Mn(\mu\text{-}O)_2Mn(\mu\text{-}O)_2Mn]$ en combinación con un cuarto centro de Mn. La transferencia de electrones supone que los cuatro centros de Mn experimenten una secuencia de etapas redox, siendo el estado totalmente oxidado y reducido $\{Mn^{IV}{}_3Mn^{III}\}$ y $\{Mn^{III}{}_3Mn^{II}\}$, respectivamente. Datos[‡] cristalográficos recientes para PSII obtenidos de las bacterias *Thermosynechococcus elongatus* y *Thermosynechococcus vulcanus* confirman la presencia de un clúster Mn_4, coordinado por átomos dadores del esqueleto polipeptídico de la enzima. La disposición de los átomos metálicos parece ser plana o casi plana. Un ejemplo de un complejo modelo para este sistema que contiene un núcleo $[Mn^{IV}{}_3(\mu\text{-}O)_4]^{4+}$ se muestra en la Figura 21.17.

Manganeso(III)

El único haluro binario de Mn(III) es MnF_3, morado rojizo, que se prepara por acción del F_2 sobre haluros de Mn(II) a 520 K. Es estable térmicamente pero se hidroliza inmediatamente en agua. La estructura en estado sólido de MnF_3 está relacionada con la de TiF_3, VF_3, CrF_3, FeF_3 y CoF_3 pero tiene una distorsión de Jahn-Teller (d^4 de alto espín); hay, no obstante, *tres* pares de

[†] Para una descripción detallada de estos tipos de red, *véase*: A. F. Wells (1984) *Structural Inorganic Chemistry* 5th edn, Oxford University Press, Oxford, p. 458.

[‡] *Véase*: N. Kamiya *et al.* (2003) *Proceedings of the National Academy of Science*, vol. 100, p. 98; A. Zouni *et al.* (2001) *Nature*, vol. 409, p. 739.

distancias Mn–F (179, 191 y 209 pm) en lugar de las distorsiones mostradas en las estructuras **20.5** y **20.6**. A temperatura ambiente, el momento magnético del MnF_3 es 4.94 μ_B pero, al enfriar, el MnF_3 se vuelve antiferromagnético (T_N = 43 K) (*véase*).

El óxido Mn_2O_3, negro, (forma α) se obtiene al calentar MnO_2 a 1070 K o (en forma hidratada) por oxidación de Mn(II) en medio alcalino. A temperaturas más elevadas, forma Mn_3O_4, una espinela normal ($Mn^{II}Mn^{III}{}_2O_4$, *véase*) pero en la que los centros de Mn(III) tienen distorsión de Jahn-Teller. Los átomos de Mn en α-Mn_2O_3 están en posiciones MnO_6 octaédricas distorsionadas (alargadas, diagrama **20.5**); la estructura difiere de la estructura de corindón adoptada por Ti_2O_3, V_2O_3 y Cr_2O_3. Mientras que Mn_2O_3 es *antiferromagnético* por debajo de 80 K, Mn_3O_4 es *ferrimagnético* por debajo de 43 K.

La mayor parte de los complejos de Mn(III) son octaédricos, d^4 de alto espín y presentan distorsión de Jahn-Teller. El acuocomplejo rojo $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ puede obtenerse por oxidación electrolítica de Mn^{2+} acuoso y está presente en el alumbre $CsMn(SO_4)_2$; sorprendentemente, éste no presenta distorsión de Jahn-Teller, al menos hasta 78 K. En disolución acuosa, $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ está considerablemente hidrolizado (*véase*) y hay presentes cationes poliméricos. También es inestable con respecto a la desproporción (Ecuación 21.54) como era de esperar por los potenciales de las Figuras 7.2 y 7.3; es menos inestable en presencia de concentraciones elevadas de iones Mn^{2+} o H^+.

$$2Mn^{3+} + 2H_2O \rightarrow Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^+ \qquad (21.54)$$

El ion Mn^{3+} se estabiliza con ligandos duros que incluyen F^-, $[PO_4]^{3-}$, $[SO_4]^{2-}$ o $[C_2O_4]^{2-}$. El color rosa observado a veces al final de la valoración permanganato-oxalato (Ecuación 21.44) se debe a un oxalato complejo de Mn(III). La sal $Na_3[MnF_6]$ se prepara por calentamiento de NaF con MnF_3 y la reacción de MnO_2 con KHF_2 en HF acuoso da $K_3[MnF_6]$; ambas sales son de color violeta y tienen momentos magnéticos de 4.9 μ_B (298 K) consistentes con el valor de solo contribución de espín para d^4 de alto espín. La reacción de NaF con MnF_3 en HF acuoso da $Na_2[MnF_5]$, rosa, que contiene cadenas de centros Mn(III) octaédricos distorsionados (**21.24**) en estado sólido. Las sales de $[MnF_4]^-$ también cristalizan con los centros de Mn en posición octaédrica con distorsión de Jahn-Teller, por ejemplo $CsMnF_4$ tiene una estructura en capas (**21.25**). Sin embargo, en las sales de $[MnCl_5]^{2-}$ para las cuales se dispone de datos en estado sólido, hay aniones discretos piramidales de base cuadrada. También se observan estructuras opuestas en los complejos relacionados $[Mn(N_3)(acac)_2]$ y $[Mn(NCS\text{-}N)(acac)_2]$; mientras que el ligando azida presenta dos nitrógenos dadores adyacentes a los centros de Mn(III) para producir un polímero de cadena, el ligando SCN se une solo a través del dador *N* duro dejando el dador *S* blando sin coordinar (Figura 21.18). El complejo $[Mn(acac)_3]$ (obtenido a partir de $MnCl_2$ y $[acac]^-$ seguido de oxidación con $KMnO_4$) tiene también interés estructural; es dimórfico, cristaliza en una forma con una esfera de coordinación octaédrica alargada (**20.5**) mientras que en la otra, está comprimida (**20.6**).

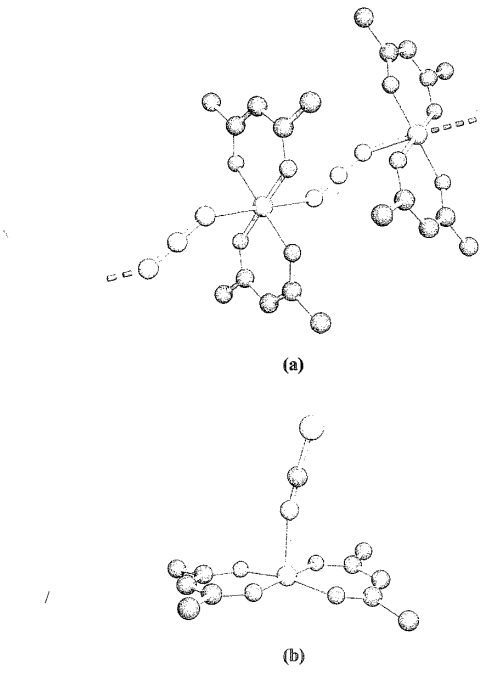
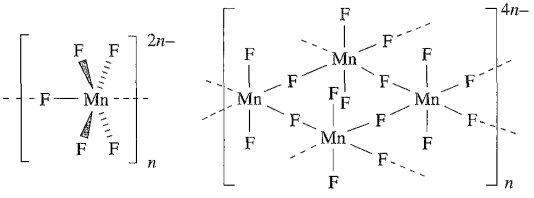


Fig. 21.18 Estructura (difracción de rayos X) de los complejos de Mn(III) (a) $[Mn(N_3)(acac)_2]$ que forma cadenas poliméricas [B. R. Stults *et al.* (1975) *Inorg. Chem.*, vol. 14, p. 722] y (b) $[Mn(NCS\text{-}N)(acac)_2]$ [B. R. Stults *et al.* (1979) *Inorg. Chem.*, vol. 18, p. 1847]. Los átomos de H se omiten por claridad; código de colores: Mn, naranja; C, gris; O, rojo; N, azul; S, amarillo.



(21.24) (21.25)

El único complejo de Mn(III) de bajo espín bien conocido es $K_3[Mn(CN)_6]$, rojo oscuro, preparado a partir de KCN y $K_3[MnF_6]$ o por oxidación de $K_4[Mn(CN)_6]$ utilizando H_2O_2 al 3%. Como era de esperar para d^4 de bajo espín, $[Mn(CN)_6]^{3-}$ tiene una estructura de octaedro regular (Mn–C = 198 pm).

Ejercicios de autoevaluación

1. Explicar por qué $[MnF_6]^{3-}$ presenta distorsión de Jahn-Teller y $[Mn(CN)_6]^{3-}$, no.
[*Respuesta véanse* Estructuras 20.5 y 20.6 y discusión]

2. Escribir expresiones para las EECL de Mn^{3+} octaédricos de alto y de bajo espín en términos de Δ_o y la energía de apareamiento, *P*. [*Respuesta véase* Tabla 20.3]

3. Las disoluciones verdes de $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ contienen $[Mn(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ y $[Mn_2(H_2O)_8(\mu\text{-}OH)_2]^{4+}$. Explicar cómo se originan estas especies, incluyendo ecuaciones para los equilibrios adecuados. ¿Cómo podría estabilizarse $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ en disolución acuosa? [*Respuesta véase* Sección 6.7]

Manganeso(II)

Las sales de manganeso(II) se obtienen a partir de MnO_2 por diferentes métodos; $MnCl_2$ y $MnSO_4$, solubles, se obtienen al calentar MnO_2 con el ácido concentrado apropiado (Ecuaciones 21.51 y 21.55). El sulfato se prepara comercialmente por esta ruta (siendo suministrado el MnO_2 como mineral pirolusita) y normalmente se encuentra en forma del hidrato $MnSO_4 \cdot 5H_2O$.

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} 2MnSO_4 + O_2 + 2H_2O \qquad (21.55)$$

$MnCO_3$, insoluble, se obtiene por precipitación a partir de disoluciones que contienen Mn^{2+}; sin embargo, el carbonato obtenido de esta manera contiene hidróxido. Puede prepararse $MnCO_3$ puro por reacción de acetato o hidróxido de manganeso(II) con CO_2 supercrítico (*véase*).

Las sales de manganeso(II) tienen un color característico rosa muy pálido o son incoloras. Para el ion Mn^{2+} (d^5) en un complejo octaédrico de alto espín, las transiciones «*d-d*» están prohibidas por espín y por Laporte (*véase*). Aunque el espectro electrónico de $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ contiene de hecho varias absorciones, son todas más débiles, por un factor de $\approx 10^2$, que las originadas de transiciones permitidas por espín de otros iones metálicos de la primera fila. Las débiles absorciones observadas para Mn^{2+} surgen de la promoción de un electrón para dar varios estados excitados que contienen solo tres electrones desapareados.

Se conocen los cuatro haluros de Mn(II). Los hidratos de MnF_2 y $MnBr_2$ se preparan a partir de $MnCO_3$ y HF o HBr acuoso y las sales anhidras se obtienen después por deshidratación. El cloruro se prepara por la Reacción 21.51 y el MnI_2 se obtiene por combinación directa de los elementos. El fluoruro adopta una red de rutilo (Figura 5.21) en estado sólido, mientras que $MnCl_2$, $MnBr_2$ y MnI_2 poseen la estructura en capas del CdI_2 (Figura 5.22).

La reducción de un óxido de manganeso superior (por ejemplo, MnO_2 o Mn_2O_3) con H_2 a temperatura elevada da MnO, que se obtiene también por descomposición térmica de oxalato de manganeso(II). El MnO, verde, adopta una red de NaCl y su comportamiento antiferromagnético se estudió en la Sección 20.8. La conductividad de los óxidos de metal(II) se describe en la Sección 27.3. El óxido de manganeso(II) es un óxido básico, insoluble en agua pero se disuelve en ácidos para dar disoluciones de color rosa pálido que contienen $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$. La oxidación de compuestos de Mn(II) en disolución ácida requiere un oxidante fuerte como peryodato, pero en medio alcalino la oxidación es más fácil porque el Mn_2O_3 hidratado es mucho menos soluble que el $Mn(OH)_2$. Así, cuando se añade álcali a una disolución de una sal de Mn(II) en presencia de aire, el precipitado blanco de $Mn(OH)_2$ que se forma inicialmente se oscurece rápidamente debido a la oxidación atmosférica.

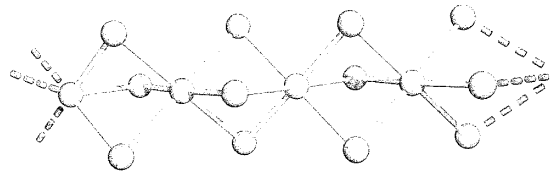


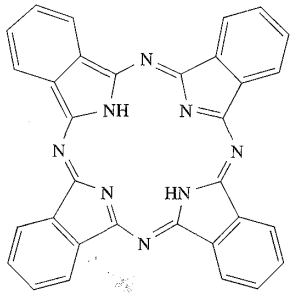
Fig. 21.19 Parte de una de las cadenas infinitas de octaedros que comparten caras en la red de $[Me_2NH_2][MnCl_3]$; la estructura se determinó por difracción de rayos X [R. E. Caputo *et al.* (1976) *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 3956]. Código de colores: Mn, naranja; Cl, verde.

Existen numerosos complejos de Mn(II). Este estado de oxidación es estable con respecto tanto a la oxidación como a la reducción y, en complejos de alto espín, la falta de EECL significa que el Mn^{2+} no favorece una disposición determinada de átomos dadores del ligando. Los haluros de manganeso(II) forman una variedad de complejos. La reacción de MnF_2 con MF (por ejemplo, M = Na, K, Rb) da sales $M[MnF_3]$ que adoptan la estructura de la perovsquita (Figura 5.23); no hay presentes iones $[MnF_3]^-$ discretos. Por calentamiento de MnF_2:KF en proporción 1 : 2 a 950 K se obtiene $K_2[MnF_4]$ que tiene una estructura de red extendida con octaedros MnF_6 conectados por puentes Mn–F–Mn. De nuevo, los aniones discretos *no* están presentes en sales de $[MnCl_3]^-$, por ejemplo $[Me_2NH_2][MnCl_3]$ cristaliza en cadenas infinitas de octaedros $MnCl_6$ que comparten caras (Figura 21.19). Las determinaciones estructurales para varios compuestos que parecen ser sales de $[MnCl_5]^{3-}$ revelan una importante dependencia del catión. Cs_3MnCl_5, amarillo verdoso, contiene iones tetraédricos $[MnCl_4]^{2-}$ discretos y iones Cl^-, mientras que $[(H_3NCH_2CH_2)_2NH_2][MnCl_5]$, rosa, tiene una estructura extensa que contiene octaedros $MnCl_6$ que comparten vértices. La sal $K_4[MnCl_6]$ contiene aniones octaédricos discretos y en $[Et_4N]_2[MnCl_4]$, amarillo verdoso, y $[PhMe_2(PhCH_2)N]_2[MnCl_4]$ hay aniones tetraédricos aislados. La presencia del ion $[MnCl_4]^{2-}$ tetraédrico conduce a complejos de color más intenso que los que contienen especies octaédricas relacionadas (*véase*). Los $[Mn(CN)_4]^{2-}$ tetraédricos resultan de la descomposición fotoinducida, reductiva de $[Mn(CN)_6]^{2-}$. Como sólido, la sal amarilla $[N(PPh_3)_2]_2[Mn(CN)_4]$ es bastante estable en el aire. También es estable en disolventes apróticos, secos (por ejemplo, MeCN), pero se hidroliza en disolventes próticos.

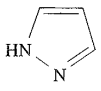
La reacción de $MnCl_2$, $MnBr_2$ y MnI_2, por ejemplo, con ligandos dadores *N*, *O*, *P* o *S* ha conducido al aislamiento de una amplia variedad de complejos. Como muestran los siguientes ejemplos, se observa una variada geometría de coordinación (H_2pc = **21.26**; Hpz = **21.27**; tpy = **21.23**):

- tetraédrica: $[MnCl_2(OPPh_3)_2]$, $[Mn(N_3)_4]^{2-}$, $[Mn(Se_4)_2]^{2-}$;
- plano-cuadrada: [Mn(pc)];
- bipiramidal trigonal: $[MnBr_2\{OC(NHMe)_2\}_3]$, $[MnBr\{N(CH_2CH_2NMe_2)_3\}]^+$, $[MnI_2(THF)_3]$;
- octaédrica: *trans*-$[MnBr_2(Hpz)_4]$, *cis*-$[Mn(bpy)_2(NCS\text{-}N)_2]$, *cis*-$[MnCl_2(HOCH_2CH_2OH)_2]$, $[MnI(THF)_5]^+$, *mer*-$[MnCl_3(H_2O)_3]^-$, $[Mn(tpy)_2]^{2+}$, $[Mn(EDTA)]^{2-}$;

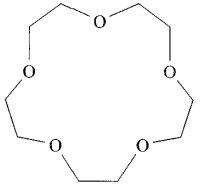
- coordinación 7: $[Mn(EDTA)(H_2O)]^{2-}$, *trans*-$[Mn(\mathbf{21.28})(H_2O)_2]^{2+}$;
- antiprisma cuadrado: $[Mn(\mathbf{21.29})_2]^{2+}$;
- dodecaédrica: $[Mn(NO_3\text{-}O,O')_4]^{2-}$.



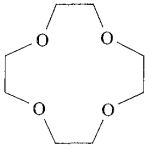
(21.26)



(21.27)



(21.28)



(21.29)

El único complejo común de Mn(II) de bajo espín es $K_4[Mn(CN)_6]\cdot 3H_2O$, azul, eflorescente ($\mu_{ef} = 2.18\ \mu_B$) que se prepara en disolución acuosa a partir de $MnCO_3$ y KCN. La conversión de $K_4[Mn(CN)_6]$ en $K_3[Mn(CN)_6]$ ocurre rápidamente, la presencia de los ligandos ciano desestabiliza considerablemente Mn(II) con respecto a Mn(III) (*véase*).

Eflorescencia es la pérdida de agua de una sal hidratada.

21.9 Grupo 8: hierro

El metal

El Fe finamente dividido es pirofórico en el aire, pero el metal en piezas se oxida en aire seco solo al calentarlo. En el aire húmedo, el Fe se oxida formando un óxido hidratado $Fe_2O_3\cdot xH_2O$. La corrosión es un proceso electroquímico (Ecuación 21.56) y ocurre solo en presencia de O_2, H_2O y un electrolito. Este último puede ser el agua, pero es más efectiva si contiene SO_2 disuelto (por ejemplo, de la contaminación industrial) o NaCl (por ejemplo, del agua de mar o carreteras tratadas con sal). La difusión de los iones formados en la Reacción 21.56 deposita $Fe(OH)_2$ en lugares entre los puntos de ataque y éste se oxida adicionalmente a óxido de hierro(III) hidratado (*véase*).

$$\left.\begin{aligned} 2Fe &\rightarrow 2Fe^{2+} + 4e^- \\ O_2 + 2H_2O + 4e^- &\rightarrow 4[OH]^- \end{aligned}\right\} \qquad (21.56)$$

El hierro reacciona con los halógenos a 470-570 K para dar FeF_3, $FeCl_3$, $FeBr_3$ y FeI_2. El metal se disuelve en ácidos minerales diluidos para dar sales de Fe(II), pero el HNO_3 concentrado y otros oxidantes fuertes lo pasivan; no se ve afectado por los álcalis. Cuando se calientan juntos hierro en polvo y azufre se produce FeS. La formación de carburos y aleaciones de hierro es crucial para la industria del acero (*véanse* y y).

La mayor parte de la química del Fe implica Fe(II) o Fe(III), el Fe(IV) y Fe(VI) se conocen en un pequeño número de compuestos; el Fe(V) es raro. Estados de oxidación formales más bajos tienen lugar con ligandos π aceptores (*véase*).

Hierro(VI), hierro(V) y hierro(IV)

Los estados de oxidación del hierro más elevados se encuentran en compuestos de $[FeO_4]^{2-}$, $[FeO_4]^{3-}$, $[FeO_4]^{4-}$ y $[FeO_3]^{2-}$ aunque estos iones libres no están necesariamente presentes. Las sales de $[FeO_4]^{2-}$ pueden prepararse por oxidación con hipoclorito de sales de Fe(III) en presencia de álcali (Ecuación 21.57); contienen iones tetraédricos discretos y son paramagnéticos, con momentos magnéticos correspondientes a dos electrones desapareados. Las sales de Na^+ y K^+ son de color morado rojizo intenso y son solubles en agua; las disoluciones acuosas se descomponen (Ecuación 21.58) pero las disoluciones alcalinas son estables. El ferrato(VI) es un oxidante fuerte (Ecuación 21.59).

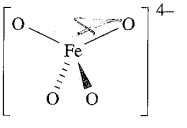
$$Fe_2O_3 + 3[OCl]^- + 4[OH]^- \rightarrow 2[FeO_4]^{2-} + 3Cl^- + 2H_2O \qquad (21.57)$$

$$4[FeO_4]^{2-} + 6H_2O \rightarrow 4FeO(OH) + 8[OH]^- + 3O_2 \qquad (21.58)$$

$$[FeO_4]^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Fe^{3+} + 4H_2O \qquad E^\circ = +2.20\ V \qquad (21.59)$$

La reacción de K_2FeO_4 con KOH en O_2 a 1000 K da K_3FeO_4, un raro ejemplo de una sal de Fe(V).

Los ferratos de hierro(IV) incluyen Na_4FeO_4 (preparado a partir de Na_2O_2 y $FeSO_4$), Sr_2FeO_4 (preparado calentando Fe_2O_3 y SrO en presencia de O_2) y Ba_2FeO_4 (preparado a partir de BaO_2 y $FeSO_4$). Normalmente, se trata de óxidos metálicos mixtos con estructuras extensas, pero Na_4FeO_4 contiene iones discretos $[FeO_4]^{4-}$. La configuración del Fe(IV) en $[FeO_4]^{4-}$, d^4 de alto espín, conduce a una distorsión de Jahn-Teller, lo que reduce la simetría de T_d a aproximadamente D_{2d} (estructura **21.30**).



Fe–O promedio = 181 pm

(21.30)

En disolución acuosa Na_4FeO_4 se desproporciona (Ecuación 21.60).

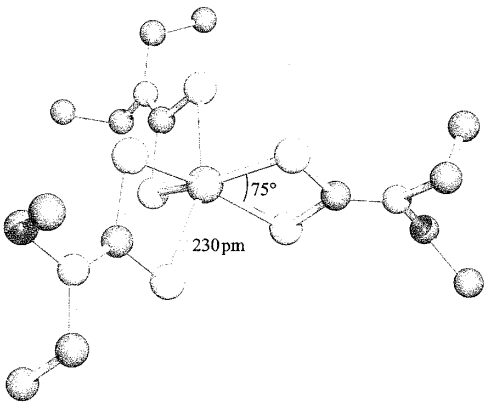


Fig. 21.20 Estructura (difracción de rayos X) del complejo de hierro(IV) $[Fe(S_2CNEt_2)_3]^+$ en la sal de $[I_5]^-$ [C. L. Raston *et al.* (1980) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 1928]. Los átomos de hidrógeno se omiten; código de colores: Fe, verde; S, amarillo; C, gris; N, azul.

$$3Na_4FeO_4 + 5H_2O \rightarrow Na_2FeO_4 + Fe_2O_3 + 10NaOH \quad (21.60)$$

Los compuestos que contienen formalmente $[FeO_3]^{2-}$ son en realidad óxidos metálicos mixtos; $CaFeO_3$, $SrFeO_3$ y $BaFeO_3$ cristalizan con la estructura de la perovsquita (Figura 5.23).

Los intentos para estabilizar el Fe en estados de oxidación elevados utilizando ligandos fluoro han tenido un éxito limitado. La reacción de Cs_2FeO_4 con F_2 (40 bar, 420 K) da Cs_2FeF_6 junto con $CsFeF_4$ y Cs_3FeF_6. En estado sólido, Cs_2FeF_6 adopta la red del K_2MnF_6 (*véase* Sección 21.3, Mn(IV)). Actualmente, hay interés en la química de coordinación de Fe(IV) ya que los intermedios de Fe(IV) pueden estar presentes en procesos bioinorgánicos en los que intervienen los citocromos P-450 (*véase* Sección 23.3). Sin embargo, el número de complejos de Fe(IV) aislados y caracterizados estructuralmente hasta ahora es pequeño. El entorno de coordinación es octaédrico o piramidal de base cuadrada y entre los ligandos que estabilizan Fe(IV) están los ditiocarbamatos (Figura 21.20), ditiolatos como en $[Fe(PMe_3)_2(1,2\text{-}S_2C_6H_4)_2]$, porfirinas y ftalocianinas.

Ejercicios de autoevaluación

1. Explicar por qué $[FeO_4]^{4-}$ (estructura 21.30) experimenta una distorsión de Jahn-Teller. La distorsión es especialmente fuerte. ¿Es esto esperable?
[*Respuesta véase* discusión del campo cristalino tetraédrico en la Sección 20.3]

2. Normalmente, los valores de μ_{ef} para sales de $[FeO_4]^{2-}$ están en el rango 2.8-3.0 μ_B. Demostrar que esto concuerda con un valor μ(solo espín) para Fe(VI) tetraédrico y comentar por qué no se espera una contribución orbital al momento magnético.

3. $SrFeO_3$ cristaliza con una estructura de perovsquita. ¿Cuáles son los entornos de coordinación de Sr, Fe y O?
[*Respuesta* relación con $CaTiO_3$ en la Figura 5.23]

Hierro(III)

El nombre antiguo para el hierro(III) es *férrico*. Fluoruro, cloruro y bromuro de hierro(III) se preparan calentando Fe con el halógeno. El fluoruro es un sólido blanco, no volátil, isoestructural con ScF_3 (Figura 21.4). En estado sólido, $FeCl_3$ adopta la red de BiI_3 pero la fase gas (pe 588 K) contiene moléculas discretas, dímeros por debajo de 970 K y monómeros por encima de 1020 K. El $FeCl_3$ anhidro forma cristales higroscópicos de color verde oscuro o negro. Se disuelve en agua para dar disoluciones fuertemente ácidas (*véase* a continuación) a partir de las cuales puede

APLICACIONES

Cuadro 21.5 La pila de super-hierro

La pila seca de MnO_2-Zn es el principal contribuyente al suministro comercial de pilas. En la versión «alcalina» de larga duración, la vida útil de la pila depende fundamentalmente de la vida del cátodo de MnO_2. Prolongar la vida útil de pilas que se utilizan, por ejemplo, en marcapasos tiene ventajas obvias y se ha investigado el uso de los compuestos de Fe(VI) K_2FeO_4, $BaFeO_4$ y $SrFeO_4$ como materiales catódicos con resultados prometedores. La denominada «pila de super-hierro» contiene, por ejemplo, K_2FeO_4 en sustitución de MnO_2 en la pila seca alcalina. La reducción de Fe(VI) a Fe(III):

$$[FeO_4]^{2-} + \tfrac{5}{2}H_2O + 3e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}Fe_2O_3 + 5[OH]^-$$

proporciona una fuente de elevada capacidad de carga catódica y la sustitución del cátodo de MnO_2 por $[FeO_4]^{2-}$ conduce a un aumento de la capacidad de la pila de más del 50%. La reacción en la celda de la pila de super-hierro es:

$$2K_2FeO_4 + 3Zn \rightarrow Fe_2O_3 + ZnO + 2K_2ZnO_2$$

y una ventaja adicional del sistema es que es recargable.

Bibliografía adicional

S. Licht, B. Wand and S. Ghosh (1999) *Science*, vol. 285, p. 1039 – «Química enérgica del hierro(VI): La pila de super-hierro».
S. Licht, R. Tel-Vered and L. Halperin (2002) *Electrochemistry Communications*, vol. 4, p. 933 – «Preparación electroquímica directa de ferrato de Fe(VI) sólido y de compuestos para la pila de super-hierro».

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 21.6 Las «rusticles» están destruyendo el RMS *Titanic*

Unas estructuras verdes con alto contenido en hierro llamadas *«rusticles»* que crecen en el casco hundido del RMS *Titanic* están destruyendo poco a poco lo que queda del barco. Las «rusticles» contienen colonias de bacterias metalófilas; las estructuras se componen exteriormente de *lepidocrocita*, γ-Fe(O)OH e interiormente de *goethita*, α-Fe(O)OH. La velocidad a la cual las bacterias están convirtiendo el casco del barco en «rusticles» es alarmante y el fenómeno es un tema actual de investigación.

Bibliografía adicional

W. Wells and H. Mann (1997) *Resources of Environmental Biotechnology*,. vol. 1, p. 271.

cristalizarse el hidrato marrón naranja $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (correctamente formulado como *trans*-$[FeCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$. El tricloruro es un precursor útil en la química del Fe(III) y se utilizan el $FeCl_3$ y el $FeBr_3$ anhidros como catalizadores ácidos de Lewis en síntesis orgánica. El $FeBr_3$ anhidro forma cristales delicuescentes, marrón rojizo, solubles en agua; el sólido adopta una estructura de BiI_3 pero en fase gas hay dímeros moleculares. El yoduro de hierro(III) se descompone con facilidad (Ecuación 21.61) pero, en condiciones inertes, puede aislarse a partir de la Reacción 21.62.

$$2FeI_3 \rightarrow 2FeI_2 + I_2 \qquad (21.61)$$

$$2Fe(CO)_4I_2 + I_2 \xrightarrow{h\nu} 2FeI_3 + 8CO \qquad (21.62)$$

El óxido de hierro(III) existe en varias formas. La forma α paramagnética (sólido marrón rojizo o cristales negro grisáceo) se encuentra en el mineral *hematita* y adopta la estructura del corindón (*véase* Sección 5.7) con centros de Fe(III) en posición octaédrica. La forma β se produce por hidrólisis de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ o por deposición química en fase vapor (CVD, *véase* Sección 27.5) a 570 K a partir de trifluoroacetilacetonato de hierro(III). Por recocido a 770 K tiene lugar un cambio de fase $\beta \rightarrow \alpha$. La forma γ se obtiene por oxidación cuidadosa de Fe_3O_4 y cristaliza con una estructura extendida en la cual los iones O^{2-} adoptan una disposición ccp y los iones Fe^{3+} ocupan al azar huecos octaédricos y tetraédricos. El γ-Fe_2O_3 es ferromagnético y se utiliza en cintas magnéticas para grabación. El óxido de hierro(III) es insoluble en agua pero puede disolverse con dificultad en ácidos. Existen varios hidratos de Fe_2O_3 y cuando se disuelven las sales de Fe(III) en álcali, el precipitado gelatinoso marrón rojizo que se forma *no* es $Fe(OH)_3$ sino $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (también escrito como Fe(O)OH). El precipitado es soluble en ácidos dando $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ y en álcali acuoso concentrado está presente $[Fe(OH)_6]^{3-}$. Existen varias formas de Fe(O)OH y consisten en estructuras en cadena con octaedros FeO_6 que comparten aristas. Los minerales *goethita* y *lepidocrocita* son α- y γ- Fe(O)OH, respectivamente.

Los óxidos metálicos mixtos derivados de Fe_2O_3 y de fórmula general $M^{II}Fe^{III}{}_2O_4$ o $M^{I}Fe^{III}O_2$ se conocen normalmente como *ferritas* a pesar de la ausencia de oxoaniones discretos. Entre ellos se encuentran compuestos de importancia comercial por sus propiedades magnéticas, por ejemplo dispositivos electromagnéticos para el almacenamiento de información; para una discusión sobre las propiedades magnéticas de los óxidos metálicos mixtos, *véase* Capítulo 27. Las redes de espinela y espinela inversa adoptadas por los óxidos $M^{II}Fe^{III}{}_2O_4$ se describieron en el Cuadro 12.6 y la Sección 20.9, por ejemplo $MgFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$ son espinelas inversas mientras que $MnFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$ son espinelas normales. Algunos óxidos del tipo $M^{I}Fe^{III}O_2$ adoptan estructuras relacionadas con NaCl (por ejemplo, $LiFeO_2$ en el cual los iones Li^+ y Fe^{3+} ocupan la posición del Na^+ y los iones O^{2-} ocupan la posición del Cl^-, Figura 5.15). Entre el grupo de compuestos $M^{I}Fe^{III}O_2$, $CuFeO_2$ y $AgFeO_2$ son dignos de mención por ser semiconductores. Existen otras ferritas con estructura más compleja: se preparan imanes permanentes utilizando $BaFe_{12}O_{19}$ y la familia de los *granates de hierro* incluye $Y_3Fe_5O_{12}$ (granate de hierro e itrio, YIG) que se utiliza como un filtro de microondas en equipamientos de radar.

Cuando se calienta Fe_2O_3 a 1670 K, se convierte en Fe_3O_4 ($Fe^{II}Fe^{III}{}_2O_4$), negro, que también se encuentra como mineral *magnetita* y posee una estructura de espinela inversa (*véase* Cuadro 12.6). Su comportamiento ferrimagnético (*véase* Figura 27.20) hace que el Fe_3O_4 sea importante comercialmente, por ejemplo se utiliza para tóner magnético en fotocopiadoras. Se utilizan mezclas de Fe_3O_4 y γ-Fe_2O_3 en cintas magnéticas para grabar y este mercado compite con el del CrO_2 (*véase* Sección 27.7).

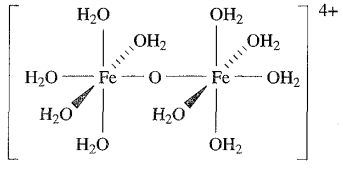
Ejercicios de autoevaluación

1. Las estructuras de espinela y espinela inversa están basadas en disposiciones de empaquetamiento cúbico compacto (ccp) de los iones O^{2-}. Dibujar una representación de la celda unidad de una disposición ccp de iones O^{2-}. ¿Cuántos huecos octaédricos y tetraédricos hay en esta celda unidad?
[*Respuesta véase* Sección 5.2]

2. Consultar el diagrama de la cuestión 1. Si están llenos la mitad de los huecos octaédricos y la octava parte de los tetraédricos con iones Fe^{3+} y Zn^{2+} respectivamente, demostrar que el óxido resultante tiene la fórmula $ZnFe_2O_4$.

3. La estructura de espinela inversa de la magnetita puede describirse de la manera siguiente. Empezando por una disposición ccp de iones O^{2-}, una cuarta parte de los huecos octaédricos está llena con iones Fe^{3+} y una cuarta parte, con iones Fe^{2+}; una octava parte de los huecos tetraédricos está ocupada con iones Fe^{3+}. Demostrar que esto corresponde a una fórmula de Fe_3O_4 y que el compuesto tiene carga neutra.

La química del Fe(III) está bien investigada y entre los muchos materiales de partida disponibles comercialmente están el cloruro (*véase* anteriormente), perclorato, sulfato y nitrato. *Peligro: los percloratos son potencialmente explosivos.* El $Fe(ClO_4)_3$ es un sólido amarillo, pero está comercialmente disponible como hidrato $Fe(ClO_4)_3 \cdot xH_2O$ con un contenido variable de agua; el hidrato se prepara a partir de $HClO_4$ acuoso y $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ y, dependiendo de la contaminación con cloruro, puede ser violeta pálido (< 0.005% de cloruro) o amarillo. El sulfato de hierro(III) (preparado por oxidación de $FeSO_4$ con H_2SO_4 concentrado) se adquiere como el hidrato $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. El nitrato está disponible como $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (correctamente formulado como $[Fe(H_2O)_6][NO_3]_3 \cdot 3H_2O$) que forma cristales delicuescentes incoloros o violeta pálido; se prepara por reacción de óxidos de hierro con HNO_3 concentrado. El hexahidrato violeta $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (correctamente escrito como $[Fe(H_2O)_6][NO_3]_3$), puede obtenerse por reacción de $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ con HNO_3. El ion octaédrico $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ también está presente en los cristales del alumbre violeta $[NH_4]Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (*véase*). Estas sales de Fe(III) son todas solubles en agua, disolviéndose para dar disoluciones amarillo marrón debido a la hidrólisis de $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (Ecuaciones 6.36 y 6.37); las especies en disolución incluyen $[(H_2O)_5FeOFe(H_2O)_5]^{4+}$ (**21.31**) que tiene un puente Fe–O–Fe *lineal* indicativo de un enlace π (*d-p*) en el que intervienen orbitales *d* del Fe y *p* del O. La caracterización estructural de **21.31** se ha logrado por asociación de enlace de hidrógeno de este catión con los éteres corona 18-corona-6 (Figura 21.21) o 15-corona-5 (**21.28**). Las distancias de enlace promedio $Fe-O_{puente}$ y $Fe-O_{aqua}$ en **21.31** son 179 y 209 pm. El momento magnético de 5.82 μ_B para $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ está cercano al valor de solo contribución de espín para d^5 de alto espín.



(21.31)

El ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (Figura 21.22a) contiene Fe(III) de bajo espín ($\mu_{ef} = 2.25$ μ_B) y se prepara por oxidación de $[Fe(CN)_6]^{4-}$, por ejemplo por la Reacción 21.63 o electrolíticamente. Los ligandos ciano en $[Fe(CN)_6]^{3-}$ son más lábiles que en $[Fe(CN)_6]^{4-}$ y hacen que el primero sea más tóxico que el último.

$$2K_4[Fe(CN)_6] + Cl_2 \rightarrow 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KCl \qquad (21.63)$$

La sal rojo rubí $K_3[Fe(CN)_6]$ (hexacianoferrato(III) de potasio o ferricianuro) está disponible comercialmente. Es un agente oxidante aunque $[Fe(CN)_6]^{3-}$ es un oxidante menos potente que $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (*véase*). La adición de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ a Fe^{2+} acuoso da el complejo azul intenso *azul de Turnbull* y esta reacción se utiliza como ensayo cualitativo para Fe^{2+}. A la inversa, si se añade $[Fe(CN)_6]^{4-}$ a Fe^{3+} acuoso se produce el complejo azul intenso *azul de Prusia*. Ambos, el azul de Prusia y el azul de Turnbull, son sales hidratadas de fórmula $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ ($x \approx 14$) y relacionado con ellos está el $KFe[Fe(CN)_6]$, *azul de Prusia soluble*. En estado sólido, estos complejos poseen redes extensas que contienen disposiciones cúbicas de centros de Fe^{n+} unidos por puentes $[CN]^-$. Los cationes Fe^{3+} son de alto espín y $[Fe(CN)_6]^{4-}$ contiene Fe(II) de bajo espín. El color azul intenso es el resultado de la transferencia de electrones entre Fe(II) y Fe(III); $K_2Fe[Fe(CN)_6]$, que contiene solo Fe(II), es blanco. La transferencia de electrones puede impedirse protegiendo el catión como en el compuesto $[Fe^{II}L_2]_3[Fe^{III}(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$ (*rojo de Ucrania*) mostrado en la Figura 21.23a. La Figura 21.22b muestra parte de la celda unidad de $KFe[Fe(CN)_6]$; cada Fe^{n+} está en un entorno octaédrico, FeC_6 o FeN_6. El azul de Turnbull, azul de Prusia y verde de Berlín ($Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$) han sido muy utilizados en tintas y colorantes.

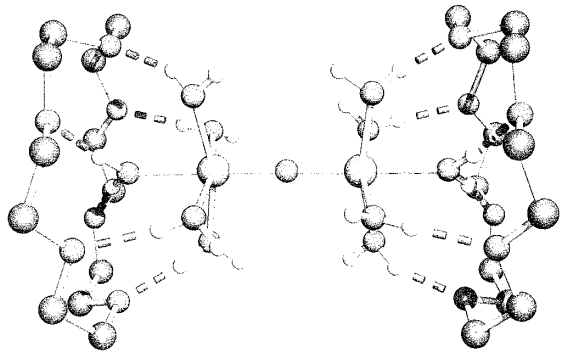
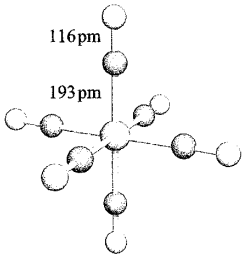


Fig. 21.21 Estructura de $[(H_2O)_5Fe(\mu\text{-}O)Fe(H_2O)_5]^{4+} \cdot (18\text{-corona-}6)_2$ presente en $[(H_2O)_5Fe(\mu\text{-}O)Fe(H_2O)_5][ClO_4]_4 \cdot (18\text{-corona-}6)_2 \cdot 2H_2O$ cristalino. La estructura se determinó por difracción de rayos X a 173 K [P. C. Junk *et al.* (2002) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 1024]; se omiten los átomos de hidrógeno de los éteres corona. Código de colores: Fe, verde; O, rojo; C, gris; H, blanco.

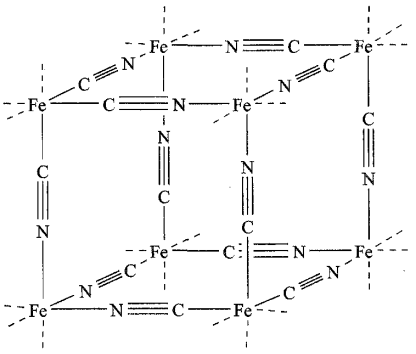
La Figura 21.22b muestra la capacidad de $[CN]^-$ para actuar como ligando puente y se han preparado varios materiales poliméricos que contienen Fe(III) o Fe(II) así como otros centros metálicos, utilizando esta propiedad. Un ejemplo es $[Ni(en)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$, cuya estructura en estado sólido (Figura 21.23b) consiste en cadenas helicoidales interconectadas en las que hay centros octaédricos de Ni^{2+} y Fe^{3+} conectados por ligandos puente $[CN]^-$. Estos últimos facilitan la comunicación electrónica entre los centros metálicos dando como resultado un material ferromagnético.

Se conocen numerosos complejos de Fe(III) y es normal la coordinación octaédrica. Entre los ejemplos de complejos sencillos (*véase* para las abreviaturas de los ligandos) están:

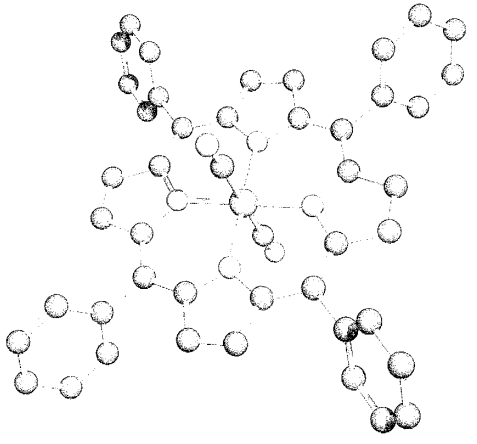
- octaédricos de alto espín: $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(ox)_3]^{3-}$, $[Fe(acac)_3]$;
- octaédricos de bajo espín: $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(bpy)_3]^{3+}$, $[Fe(phen)_3]^{3+}$, $[Fe(en)_3]^{3+}$;
- coordinación 7: $[Fe(EDTA)(H_2O)]^-$.



(a)



(b)



(c)

Fig. 21.22 Ejemplos de ciano complejos de hierro(III): (a) estructura de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ en la sal $Cs[NH_4]_2[Fe(CN)_6]$ (difracción de rayos X) [D. Babel (1982) *Z. Naturforsch., Teil B*, vol. 37, p. 1534], (b) una octava parte de la celda unidad de $KFe[Fe(CN)_6]$ (los iones K^+ ocupan las cavidades y están omitidos en la figura) y (c) estructura (determinada por difracción de rayos X) de $[Fe(CN)_2(TPP)]$ donde H_2TPP = 5,10,15,20-tetrafenil-21*H*,23*H*-porfirina (*véase* para la porfirina precursora) [W. R. Scheidt *et al.* (1980) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, p. 3017]. Los átomos de hidrógeno se omiten de (c); código de colores en (a) y (c): Fe, verde; N, azul; C, gris.

El complejo octaédrico $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$ puede prepararse en NH_3 líquido, pero tiene una baja estabilidad en disolución acuosa y se descompone con pérdida de NH_3. Tanto bpy como phen estabilizan Fe(II) más que Fe(III); Esto se atribuye a la existencia de OM π^* de los ligandos relativamente bajos de energía, permitiendo que funcionen como π aceptores. En disolución acuosa, $[Fe(bpy)_3]^{3+}$ y $[Fe(phen)_3]^{3+}$ se reducen más fácilmente que el ion hexaacuo (Ecuaciones 21.64 y 21.65).

$$[Fe(bpy)_3]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Fe(bpy)_3]^{2+} \qquad E^\circ = +1.03 \text{ V} \tag{21.64}$$

$$[Fe(phen)_3]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Fe(phen)_3]^{2+} \qquad E^\circ = +1.12 \text{ V} \tag{21.65}$$

La adición de SCN^- a disoluciones acuosas de Fe^{3+} produce una coloración rojo sangre por la formación de $[Fe(H_2O)_5(SCN\text{-}N)]^{2+}$. El intercambio completo de ligandos para dar $[Fe(SCN\text{-}N)_6]^{3-}$ se lleva a cabo mejor en medio no acuoso.

El hierro(III) favorece los ligandos dadores *O* y se encuentran normalmente complejos estables como el verde $[Fe(ox)_3]^{3-}$ y el rojo $[Fe(acac)_3]$. Los complejos porfirinato de hierro(III) son de importancia como modelos de hemoproteínas (*véase*) y tienen interés las reacciones de estos complejos, por ejemplo, con CO, O_2, NO y $[CN]^-$. El grupo N_4 dador de un ligando profirinato está limitado a un plano y esta restricción obliga al centro de Fe(III) a estar en un entorno plano cuadrado con respecto al macrociclo. Otros ligandos pueden entonces entrar en posición axial por encima y por debajo del plano FeN_4 para dar complejos piramidales de base cuadrada u octaédricos (Figura 21.22c).

Los números de coordinación bajos pueden estabilizarse por interacción con ligandos amido, por ejemplo $[Fe\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ ( ).

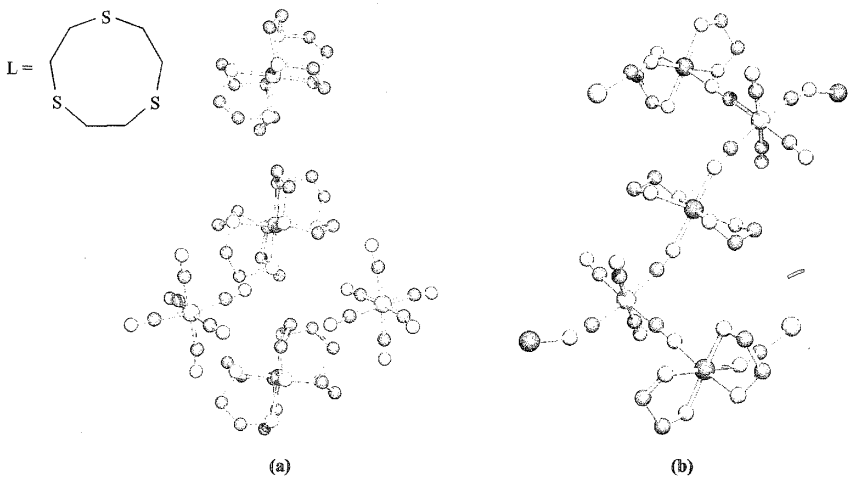
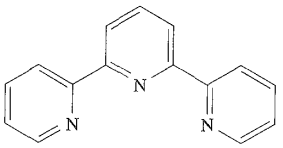


Fig. 21.23 (a) Estructura (difracción de rayos X) de $[FeL_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$ (L se define en el esquema de la figura) en el cual los centros de Fe(II) y Fe(III) están lejos entre sí («atrapados por valencia») [V. V. Pavlishchuck *et al.* (2001) *Eur. J. Chem.*, p. 297]. Los átomos de hidrógeno se omiten; código de colores: Fe, verde; S, amarillo; C, gris; N, azul. (b) Parte de la estructura polimérica (difracción de rayos X) de $[Ni(en)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$ en la cual los iones Fe^{3+} están en entorno $Fe(CN\text{-}C)_6$ y los iones Ni^{2+} en posición $Ni(CN\text{-}N)_2(en)_2$ [M. Ohba *et al.* (1994) *J. Am. Soc.*, vol. 116, p. 11566]. Los átomos de hidrógeno se omiten; código de colores: Fe, verde; Ni, rojo; N, azul; C, gris.

Ejercicios de autoevaluación

1. En la Figura 21.21 los átomos oxo puente están situados en un centro de inversión. Explicar lo que significa esto.
[*Respuesta véase* Sección 3.2]

2. Para $[Fe(tpy)Cl_3]$ (tpy = 21.32), $\mu_{ef} = 5.85\ \mu_B$ a 298 K. Comentar por qué no hay contribución orbital al momento magnético y determinar el número de electrones desapareados. ¿Por qué este complejo existe solo en la forma *mer*?



(21.32)

[*Respuesta véase* Sección 20.8; véase Figura 1.31 y considerar la flexibilidad del ligando]

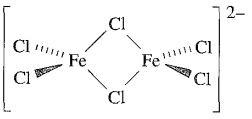
3. En $[Fe(CN)_6]^{3-}$, ¿el ligando CN^- actúa como ligando π dador o π aceptor? Explicar cómo las propiedades del ligando conducen a que $[Fe(CN)_6]^{3-}$ sea de bajo espín.
[*Respuesta véase* Figura 20.14b y discusión]

Hierro(II)

El nombre antiguo para hierro(II) es *ferroso*. Pueden prepararse FeF_2, $FeCl_2$ y $FeBr_2$ anhidros por la Reacción 21.66, mientras que FeI_2 se prepara por combinación directa de los elementos.

$$Fe + 2HX \xrightarrow{\Delta} FeX_2 + H_2 \quad (X = F, Cl, Br) \qquad (21.66)$$

El fluoruro de hierro(II) es un sólido blanco moderadamente soluble con una estructura de rutilo distorsionada (Figura 5.21); el entorno alrededor del centro de Fe(II) de alto espín (d^6) es sorprendentemente irregular con 4F a 212 pm y 2F a 198 pm. En fase gas, FeF_2 es monomérico. El cloruro de hierro(II) forma cristales higroscópicos, solubles en agua, blancos y adopta la red de $CdCl_2$ (*véase*). En la fase gas de $FeCl_2$ hay monómeros y dímeros. El hidrato $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, verde pálido, formulado adecuadamente como $[FeCl_2(H_2O)_4]$, octaédrico, es un precursor práctico en la química del Fe(II). El hexahidrato (que pierde agua rápidamente) puede obtenerse por recristalización de $FeCl_2$ a partir de agua por debajo de 285 K. La reacción de $FeCl_2$ con Et_4NCl en acetona da $[Et_4N]_2[Fe_2Cl_6]$, sensible al aire, que contiene el anión **21.33**.



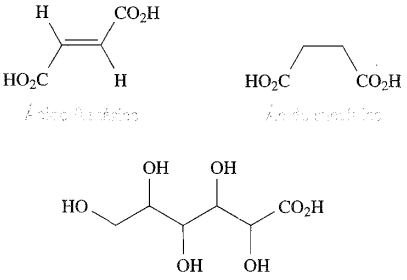
(21.33)

El bromuro de hierro(II) es un sólido delicuescente amarillo o marrón y adopta la estructura de CdI_2. Es muy soluble en agua y forma hidratos $FeBr_2 \cdot xH_2O$ donde $x = 4$, 6 o 9 dependiendo de las condiciones de cristalización. FeI_2, violeta oscuro, tiene la estructura en capas de CdI_2 y es higroscópico y sensible a la luz; forma un tetrahidrato verde. Todos los haluros o sus hidratos están disponibles comercialmente como lo están sales como perclorato, sulfato y $[NH_4]_2Fe[SO_4]_2 \cdot 6H_2O$. El sulfato de hierro(II) es una fuente común de Fe(II) y está disponible como $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, verde azulado, cuyo nombre antiguo es *vitriolo verde*. Como la mayor parte de las sales hidratadas de Fe(II), se

APLICACIONES

Cuadro 21.7 Los complejos de hierro combaten la anemia

En el **Capítulo 28** se estudia con detalle el papel crucial que desempeña el hierro en los sistemas biológicos. La anemia, en la cual el organismo sufre una deficiencia de hierro, conduce a un estado general de decaimiento y debilidad. El hierro se administra normalmente al paciente por vía oral como pastillas con un complemento de hierro que contienen una sal de Fe(II) o Fe(III). Las sales de hierro(II) son más normales que las de Fe(III) porque se disuelven mejor al pH fisiológico, pero el Fe(III) tiene la ventaja de que, a diferencia del Fe(II), no es susceptible de oxidación en disolución acuosa. Entre los compuestos que se utilizan normalmente están el cloruro de hierro(III), sulfato de hierro(II), fumarato de hierro(II), succinato de hierro(II) y gluconato de hierro(II); se muestra aquí la estructura de los ácidos fumárico, succínico y glucónico.



disuelve en agua para dar $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, cuyo espectro electrónico y momento magnético son consistentes con d^6 de alto espín. La sal $[NH_4]_2Fe[SO_4]_2 \cdot 6H_2O$ es una fuente importante de Fe^{2+} ya que, en estado sólido, es más estable cinéticamente hacia la oxidación que la mayoría de las sales de Fe(II).

El óxido de hierro(II) es un sólido negro insoluble con una red de NaCl por encima de su temperatura de Curie (200 K); la red tiene defectos porque es siempre deficiente en Fe (*véase*). Por debajo de 200 K, FeO experimenta un cambio de fase y se vuelve antiferromagnético. Puede obtenerse *a vacío* por descomposición térmica de oxalato de hierro(II) pero el producto debe enfriarse rápidamente para impedir la desproporción (Ecuación 21.67).

$$4FeO \rightarrow Fe_3O_4 + Fe \qquad (21.67)$$

$Fe(OH)_2$ blanco precipita por adición de álcali a disoluciones de sales de Fe(II) pero rápidamente absorbe O_2, poniéndose verde oscuro y después marrón. Los productos son un hidróxido mixto de Fe(II)Fe(III) y $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. El hidróxido de hierro(II) se disuelve en ácidos y puede cristalizarse $Na_4[Fe(OH)_6]$ verde azulado a partir de disoluciones concentradas de NaOH.

Una interesante diferencia entre los óxidos y los sulfuros de hierro(II) es que mientras FeO tiene un análogo en FeS, no hay un peróxido análogo a FeS_2 (*pirita de hierro*). El sulfuro FeS se prepara calentando juntos los elementos; se encuentra en muestras de rocas lunares y adopta una red de NiAs (Figura 14.10). La reacción de FeS con ácido clorhídrico era una conocida síntesis de laboratorio para el H_2S (Ecuación 15.36). La pirita de hierro es $Fe^{2+}(S_2)^{2-}$ y contiene Fe(II) de bajo espín en una estructura distorsionada de NaCl.

La química de coordinación del Fe(II) está bien desarrollada y solo se da aquí una breve introducción de las especies simples. Los haluros de hierro(II) se combinan con NH_3 gaseoso para dar sales de $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ pero éste se descompone en medio acuoso precipitando $Fe(OH)_2$. En disoluciones acuosas, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ es inestable con respecto a la oxidación, aunque como vimos anteriormente, las sales dobles como $[NH_4]_2Fe[SO_4]_2 \cdot 6H_2O$ son más estables. El desplazamiento de los ligandos en $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ conduce a una serie de complejos. Ya se ha visto la estabilización del Fe(II) con bpy y phen (Ecuaciones 21.64 y 21.65). La oxidación de $[Fe(phen)_3]^{2+}$, rojo, a $[Fe(phen)_3]^{3+}$, azul, es más difícil que la de $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ a $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ y por ello se utiliza $[Fe(phen)_3][SO_4]$ como indicador redox. $[Fe(phen)_3]^{2+}$ y $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ son d^6 de bajo espín y diamagnéticos; $[Fe(CN)_6]^{4-}$ es también de bajo espín. Este último, como el $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (Figura 21.22a), es octaédrico pero los enlaces Fe–C en la especie de Fe(II) son más cortos (192 pm) que en el complejo de Fe(III). Junto con el hecho de que las longitudes de enlace C–N y las frecuencias de tensión difieren poco entre $[Fe(CN)_6]^{4-}$ y $[Fe(CN)_6]^{3-}$, esto proporciona pruebas de enlace π más fuerte en el complejo con estado de oxidación más bajo. Hay muchos productos conocidos de *mono*sustitución de $[Fe(CN)_6]^{4-}$. El nitropentacianoferrato(II) de sodio (*nitroprusiato de sodio*), $Na_2[Fe(CN)_5(NO)] \cdot 2H_2O$, se prepara por la Reacción 21.68 o 21.69; entre otras cosas se utiliza como fármaco para la hipertensión (actúa como vasodilatador liberando NO) y como referencia estándar para la espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe.

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 4H^+ + [NO_3]^- \rightarrow [Fe(CN)_5(NO)]^{2} + CO_2 + [NH_4]^+ \qquad (21.68)$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O + [NO_2]^- \rightarrow [Fe(CN)_5(NO)]^{2-} + [CN]^- + 2[OH]^- \qquad (21.69)$$

El monóxido de nitrógeno es un radical (estructura **14.48**), pero $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$ es diamagnético; la distancia N–O de 113 pm es más corta y el número de onda de las tensiones de 1947 cm^{-1} más elevado que en NO libre. Así, el complejo se formula como si contuviese un ligando $[NO]^+$. La adición de S^{2-} a $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$ produce $[Fe(CN)_5(NOS)]^{4-}$, rojo, y en esto se basa un ensayo sensible para el S^{2-}. De manera análoga, la reacción con $[OH]^-$ da $[Fe(CN)_5(NO)]^{4-}$ (Ecuación 21.70). Para detalles sobre $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$, *véase* .

$$[Fe(CN)_5(NO)]^{2-} + 2[OH]^- \rightarrow [Fe(CN)_5(NO_2)]^{4-} + H_2O \quad (21.70)$$

Los lugares activos de NiFe y Fe solo de las enzimas hidrogenasa (*véanse* y) contienen unidades de coordinación $Fe(CO)_x(CN)_y$ y hay un interés muy activo en estudiar compuestos de Fe(II) modelo que contengan ligandos CO y $[CN]^-$. Además de ser un buen ligando π aceptor, $[CN]^-$ es un σ dador fuerte y puede estabilizar complejos carbonílicos de Fe(II). Lo más normal es asociar el CO con compuestos en bajo estado de oxidación ($\leqslant 0$) (*véase*). La reacción de CO con $FeCl_2$ suspendido en MeCN, seguido por la adición de $[Et_4N][CN]$ conduce a sales de $[Fe(CN)_5(CO)]^{3-}$ y *trans*- y *cis*-$[Fe(CN)_4(CO)_2]^{2-}$. Otra posibilidad es preparar *trans*-$[Fe(CN)_4(CO)_2]^{2-}$ añadiendo $[CN]^-$ a una disolución acuosa de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ en atmósfera de CO. La reacción de NaCN con $Fe(CO)_4I_2$ da la sal de Na^+ de *fac*-$[Fe(CO)_3(CN)_3]^-$ y adicionar más $[CN]^-$ conduce a la formación de *cis*-$[Fe(CN)_4(CO)_2]^{2-}$.

Además del ion hexaacuo, los complejos de Fe(II) de alto espín incluyen $[Fe(en)_3]^{2+}$. Su momento magnético de 5.45 μ_B es mayor que el valor de solo contribución de espín de 4.90 μ_B y refleja la contribución orbital para la configuración $t_{2g}^4 e_g^2$. Aunque el hierro(II) favorece una disposición octaédrica de los átomos dadores, hay algunos complejos tetraédricos, por ejemplo $[FeCl_4]^{2-}$ (Ecuación 21.71), $[FeBr_4]^{2-}$ y $[FeI_4]^{2-}$.

$$2MCl + FeCl_2 \xrightarrow{\text{en EtOH}} M_2[FeCl_4] \quad (M = \text{metal del grupo 1}) \quad (21.71)$$

El complejo amido $[Fe\{N(SiMePh_2)_2\}_2]$ es un ejemplo poco común de Fe(II) con coordinación 2 (*véase*).

Ejercicios de autoevaluación

1. Razonar por qué $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Fe(CN)_6]^{4-}$, ambos complejos octaédricos de Fe(II), son paramagnético y diamagnético, respectivamente.

[*Respuesta véase* Sección 20.3 y Tabla 20.3]

2. Explicar por qué hay una contribución orbital al momento magnético de $[Fe(en)_3]^{2+}$. [*Respuesta véase* Sección 20.8]

3. El valor de $\log \beta_6$ para $[Fe(CN)_6]^{4-}$ es 24. Calcular el valor para ΔG° (298 K) para el proceso:

$$Fe^{2+}(aq) + 6[CN]^-(aq) \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(aq)$$

[*Respuesta* -137 kJ mol^{-1}]

21.10 Grupo 9: cobalto

El metal

El cobalto es menos reactivo que el Fe (por ejemplo, *véase* Ecuación 21.72); el Co no reacciona con O_2 a no ser que se caliente, aunque cuando está muy finamente dividido es pirofórico. Se disuelve lentamente en ácidos minerales diluidos (por ejemplo, Reacción 21.73), pero el HNO_3 concentrado lo pasiva; los álcalis no tienen ningún efecto en el metal.

$$M^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow M(s) \quad \begin{cases} M = Fe, & E^\circ = -0.44 \text{ V} \\ M = Co, & E^\circ = -0.28 \text{ V} \end{cases} \quad (21.72)$$

$$Co + H_2SO_4 \rightarrow CoSO_4 + H_2 \quad (21.73)$$

El cobalto reacciona a 520 K con F_2 para dar CoF_3, pero con Cl_2, Br_2 e I_2 se forma CoX_2. Aún calentándolo, el cobalto no reacciona con H_2 o N_2, pero se combina con B, C (*véase*), P, As y S.

La tendencia a disminuir la estabilidad de los estados de oxidación altos al pasar de Mn a Fe continúa a lo largo de la fila (Tabla 19.3), Co(IV) es el estado de oxidación más elevado pero es de mucha menor importancia que Co(III) y Co(II). El cobalto(I) y los estados de oxidación más bajos están estabilizados en especies organometálicas con ligandos π aceptores (*véase*). Entre los complejos de Co(I) que contienen solo ligandos fosfina está el tetraédrico $[Co(PMe_3)_4]^+$.

Cobalto(IV)

Se conocen pocas especies de Co(IV). El $Cs_2[CoF_6]$ se obtiene por fluoración de una mezcla de CsCl y $CoCl_2$ a 570 K; el hecho de que $[CoF_6]^{2-}$ (d^5) sea de *bajo espín* contrasta con la naturaleza de *alto espín* de $[CoF_6]^{3-}$ (d^6) y la diferencia refleja el aumento de Δ_o al aumentar el estado de oxidación. El óxido de cobalto(IV) (preparado por oxidación de Co(II) con hipoclorito alcalino) está poco definido. Se conocen varios óxidos mixtos: Ba_2CoO_4 y M_2CoO_3 (M = K, Rb, Cs).

Cobalto(III)

Existen pocos compuestos de Co(III) *binarios* y solo un número limitado de compuestos de Co(III) está disponible comercialmente. El único haluro binario es el CoF_3, marrón, que es isoestructural con FeF_3. Se utiliza como agente de fluoración, por ejemplo para preparar compuestos orgánicos perfluorados y es corrosivo y oxidante. La reacción de N_2O_5 con CoF_3 a 200 K da $Co(NO_3)_3$ anhidro de color verde oscuro que tiene una estructura molecular con tres grupos $[NO_3]^-$ bidentados unidos a Co(III) octaédrico.

Aunque se encuentra información en la bibliografía sobre Co_2O_3, el compuesto anhidro probablemente no existe. El estado de oxidación mixto Co_3O_4 ($Co^{II}Co^{III}{}_2O_4$) se forma al calentar Co en O_2. El Co_3O_4 negro grisáceo, insoluble, cristaliza con una estructura de espinela normal que contiene Co^{2+} de alto espín en huecos tetraédricos y Co^{3+} de bajo espín en huecos octaédricos; es, por tanto, un conductor eléctrico peor que el Fe_3O_4 en el cual tanto Fe^{2+} de alto espín como Fe^{3+} de alto espín están en el mismo entorno octaédrico (*véase*). Precipita un óxido hidratado cuando reacciona un exceso de álcali con la mayor parte de los compuestos de Co(III) o por oxidación en el aire de suspensiones acuosas de $Co(OH)_2$. Los óxidos metálicos mixtos $MCoO_2$, donde M es un metal alcalino, pueden preparar-

se calentando mezclas de los óxidos y consisten en redes en capas formadas por octaedros CoO_6 que comparten aristas, con los iones M^+ en posiciones entre las capas. De especial importancia es el $LiCoO_2$ que se utiliza en baterías de iones litio (*véase*).

El ion $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ de bajo espín, azul, puede prepararse *in situ* por oxidación electrolítica de $CoSO_4$ acuoso en disolución ácida a 273 K. Es un oxidante fuerte (Ecuación 21.74) y es inestable en medio acuoso, descomponiéndose a Co(II) con desprendimiento de O_2 ozonizado. El ion $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ se aísla mejor como el alumbre azul, moderadamente soluble, $CsCo(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ aunque descompone en cuestión de horas al dejarlo en reposo. La formación de complejos, por ejemplo, con bpy, NH_3, RNH_2 o $[CN]^-$ estabiliza en gran medida el Co(III) como ilustran las Ecuaciones 21.75-21.78.

$$Co^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}(aq) \qquad E^\circ = +1.92\ V \quad (21.74)$$

$$[Co(bpy)_3]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Co(bpy)_3]^{2+} \qquad E^\circ = +0.31\ V \quad (21.75)$$

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+} \qquad E^\circ = +0.11\ V \quad (21.76)$$

$$[Co(en)_3]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Co(en)_3]^{2+} \qquad E^\circ = -0.26\ V \quad (21.77)$$

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 21.8 Alfred Werner

Alfred Werner (que trabajaba en la Universidad de Zurich) recibió el premio Nobel de Química en 1913 por su trabajo pionero que comenzó para resolver el misterio que existía con los compuestos formados entre los iones metálicos del bloque *d* y especies como H_2O, NH_3 y los iones haluro. Un problema notable que condujo a la teoría de la coordinación de Werner está relacionado con el hecho de que el $CoCl_3$ forma una serie de complejos con el NH_3:

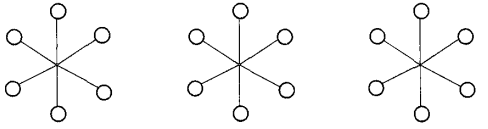
- $CoCl_3 \cdot 4NH_3$, violeta
- $CoCl_3 \cdot 4NH_3$, verde
- $CoCl_3 \cdot 5NH_3$, morado
- $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, amarillo

y que la adición de $AgNO_3$ precipita diferentes cantidades de AgCl por equivalente de Co(III). Así, un equivalente de $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ reacciona con un exceso de $AgNO_3$ para precipitar *tres* equivalentes de AgCl, un equivalente de $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ precipita *dos* equivalentes de AgCl, mientras que un equivalente de $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ verde o violeta precipita solo *un* equivalente de AgCl. Werner se dio cuenta de que el Cl^- precipitado era ion cloruro libre y que cualquier otro cloruro se mantenía en el compuesto de alguna otra forma. La conclusión crucial que sacó Werner fue que en todos estos compuestos de cobalto(III), el metal estaba íntimamente asociado con seis ligandos (moléculas de NH_3 o iones Cl^-) y que solo los iones Cl^- restantes se comportaban como iones «normales», libres para reaccionar con Ag^+:

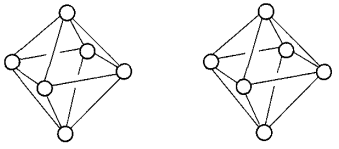
$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$$

Werner se refirió al estado de oxidación del ion metálico como su «valencia primaria» y a lo que ahora llamamos el número de coordinación, como su «valencia secundaria». De esta manera, los compuestos $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ y $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ se volvieron a formular como $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ y $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$. Este panorama contrastaba mucho con las ideas anteriores como la «teoría de las cadenas» del químico danés Sophus Mads Jørgensen.

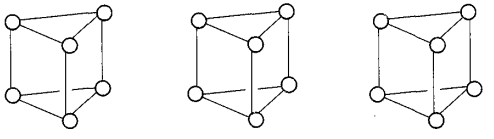
Los estudios de Werner continuaron demostrando que el número de iones en disolución (determinado por medidas de conductividad) era consistente con las formulaciones $[Co(NH_3)_6]^{3+}[Cl^-]_3$, $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}[Cl^-]_2$ y $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+Cl^-$. El hecho de que $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ existiese como dos *isómeros* (las formas verde y violeta) fue la clave para el rompecabezas de la forma del complejo $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$. Las disposiciones posibles *regulares* para seis ligandos son hexagonal plana, octaédrica y prismática trigonal. Hay tres modos de disponer los ligandos de $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ en un hexágono:



dos modos para una disposición octaédrica (lo que ahora denominamos isómeros *cis* y *trans*):



y tres para una disposición prismática trigonal:



Del hecho de que se habían aislado dos isómeros del $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, Werner concluyó que $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ tenía una estructura octaédrica y, por analogía, lo mismo ocurría con otros complejos que contenían seis ligandos. El trabajo de Werner se extendió más allá de este sistema y su contribución al trabajo de base para la comprensión de la química de coordinación fue inmensa.

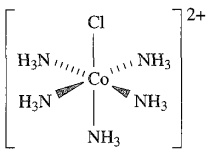
$$[Co(CN)_6]^{3-} + H_2O + e^- \rightleftharpoons [Co(CN)_5(H_2O)]^{3-} + [CN]^-$$
$$E^\circ = -0.83\ V \qquad (21.78)$$

La sustitución de ligandos acuo por amino, por ejemplo, tiene como resultado un cambio drástico en E° (Ecuaciones 21.74 y 21.76) y demuestra que la constante de estabilidad global de $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ es $\approx 10^{30}$ mayor que la del $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. La mayor parte de esta diferencia tiene su origen en EECL:

- Δ_o para el complejo amino es mayor que para el acuocomplejo aqua en ambos estados de oxidación (Tabla 20.2);
- ambos complejos de Co(II) son de alto espín mientras que los dos complejos de Co(III) son de bajo espín (Tabla 20.3).

Los complejos de cobalto (III) (d^6) son normalmente octaédricos de bajo espín y *cinéticamente inertes* (*véase*). Esto último significa que los ligandos no son lábiles y de esta manera los métodos preparativos de los complejos de Co(III) suponen normalmente la oxidación de las correspondientes especies de Co(II) o relacionadas, a menudo *in situ*. Por ejemplo:

- la oxidación con PbO_2 de Co^{2+} acuoso en presencia de un exceso de oxalato da $[Co(ox)_3]^{3-}$;
- la acción de un exceso de $[NO_2]^-$ y ácido sobre Co^{2+} acuoso da $[Co(NO_2\text{-}N)_6]^{3-}$ (Figura 21.24); $[NO_2]^-$ actúa como oxidante y se libera NO;
- la reacción entre $Co(CN)_2$ y exceso de KCN en disolución acuosa con la oxidación *in situ* da $K_3[Co(CN)_6]$, amarillo, (la especie intermedia de Co(II) es $K_3[Co(CN)_6]$ o $[Co(CN)_5(H_2O)]^{3-}$, *véase* más adelante);
- la reacción de $CoCl_2$ acuoso con bpy y Br_2 da $[Co(bpy)_3]^{3+}$;
- la oxidación con aire de $CoCl_2$ acuoso en presencia de NH_3 y $[NH_4]Cl$ da $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, morado, que contiene el catión **21.34**.



Co–N = 197 pm; Co–Cl 229 pm

(21.34)

La identidad del producto puede depender de las condiciones de reacción y, en el último ejemplo, si se añade carbón como catalizador el complejo aislado es $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ que contiene el ion $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. De manera análoga, la preparación de $[Co(en)_3]Cl_3$, rojo anaranjado, requiere un control cuidadoso de las condiciones de reacción (Ecuación 21.79).

$$[Co(en)_3]Cl_3 \xrightarrow[\text{disolución acuosa}]{\text{en, en·HCl, } O_2} CoCl_2$$
$$\xrightarrow[\text{disolución ácida}]{\text{en·HCl, } O_2} \textit{trans}\text{-}[Co(en)_2Cl_2]Cl \qquad (21.79)$$

El ion $[Co(en)_3]^{3+}$ se utiliza con frecuencia para precipitar aniones grandes y la falta de reacción cinética del ion d^6 permite separar sus isómeros. El *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]Cl$, verde, se aísla de la

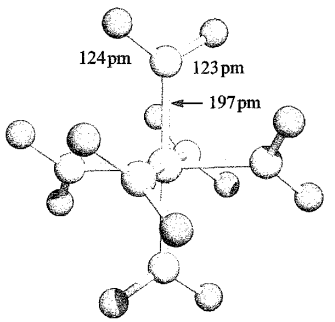


Fig. 21.24 Estructura (difracción de rayos X) de $[Co(NO_2\text{-}N)_6]^{3-}$ en la sal $Li[Me_4N]_2[Co(NO_2N)_6]$ [R. Bianchi *et al.* (1996) *Acta Crystallogr., Sect. B*, vol. 52, p. 471]. Código de colores: Co, amarillo; N, azul; O, rojo.

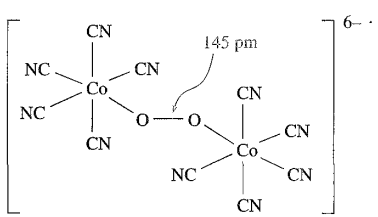
Reacción 21.79 como la sal *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]Cl \cdot 2H_2O \cdot HCl$ pero ésta pierde HCl al calentar. Puede convertirse en *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]Cl$ racémico, rojo, por calentamiento en disolución acuosa y eliminación del disolvente. Los enantiómeros de *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ pueden separarse utilizando un anión quiral como (1*S*)- o (1*R*)-3-bromoalcanfor-8-sulfonato. En disolución acuosa, un ligando Cl^- en $[Co(en)_2Cl_2]^+$ es sustituido por H_2O para dar $[Co(en)_2Cl(H_2O)]^{2+}$. Como la sustitución de ligandos en los complejos de Co(III) es tan lenta, estas especies han sido objeto de muchos estudios cinéticos (*véase*).

El ion $[Co(CN)_6]^{3-}$ es tan estable que si se calienta una disolución de $K_3[Co(CN)_5]$ que contiene exceso de KCN, se desprende H_2 y se forma $K_3[Co(CN)_6]$. En esta reacción, el complejo hidruro $[Co(CN)_5H]^{3-}$ es un intermedio. Puede obtenerse casi cuantitativamente (Reacción reversible 21.80) y puede precipitarse como $Cs_2Na[Co(CN)_5H]$.

$$2[Co^{II}(CN)_5]^{3-} + H_2 \rightleftarrows 2[Co^{III}(CN)_5H]^{3-} \qquad (21.80)$$

El ion $[Co(CN)_5H]^{3-}$ es un catalizador efectivo para la hidrogenación homogénea de alquenos; el proceso se resume en la Ecuación 21.81 y la Reacción 21.80 regenera el catalizador.

$$\left.\begin{aligned}&[Co(CN)_5H]^{3-} + CH_2 = CHX \rightarrow [Co(CN)_5CH_2CH_2X]^{3-}\\ &[Co(CN)_5CH_2CH_2X]^{3} + [Co(CN)_5H]^{3-}\\ &\qquad \rightarrow CH_3CH_2X + 2[CO(CN)_5]^{3-}\end{aligned}\right\} \qquad (21.81)$$



(21.35)

Por oxidación con aire de $[Co^{II}(CN)_5]^{3-}$ en disolución acuosa de cianuro se puede aislar el peroxo complejo diamagnético

APLICACIONES

Cuadro 21.9 Azules de cobalto

El vidrio azul y las cerámicas y esmaltes vidriados tienen una gran demanda para objetos de decoración y la fuente del color es muy a menudo un pigmento de cobalto. El óxido de cobalto(II) es la forma incorporada en el vidrio fundido, pero las fuentes iniciales varían. El Co_3O_4 se transforma con $\approx$93% de rendimiento en CoO a $\approx$1070 K. También puede utilizarse $CoCO_3$ morado como materia prima pero tiene un rendimiento de conversión más bajo. Solo se necesitan cantidades muy pequeñas del óxido para obtener un pigmento azul perceptible. Las variaciones de color pueden lograrse por combinación con otros óxidos, por ejemplo si se añade óxido de manganeso resultan tonos morados. El óxido de cobalto también se utiliza para contrarrestar la coloración amarilla en vidriados originada por impurezas de hierro. La pigmentación azul puede obtenerse también utilizando $(Zr,V)SiO_4$ (*véase* **Sección 27.5**).

Aunque la importancia de los pigmentos basados en cobalto está bien establecida en la cerámica, también se ha visto que una película delgada de Co_3O_4 proporciona un recubrimiento efectivo en paneles solares que funcionan a temperatura elevada. Las propiedades que hacen que el Co_3O_4 negro sea adecuado para esta aplicación son su elevada absorbancia solar y su baja emitancia IR.

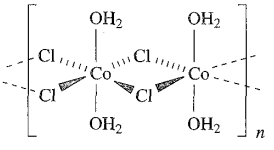
Material relacionado: *véase* **Cuadro 13.3**-Energía solar: térmica y eléctrica.

$[(CN)_5Co^{III}OOCo^{III}(CN)_5]^{6-}$ (**21.35**) que puede precipitarse como la sal marrón de potasio. La oxidación de $K_6[(CN)_5CoOOCo(CN)_5]$ con Br_2 conduce a $K_5[(CN)_5CoOOOCo(CN)_5]$, rojo, paramagnético. La estructura de $[(CN)_5CoOOOCo(CN)_5]^{5-}$ se parece a la de **21.35** excepto en que la distancia O–O es 126 pm, lo que indica que la oxidación tiene lugar en el puente peroxo y no en el centro metálico. Así, $[(CN)_5CoOOOCo(CN)_5]^{5-}$ es un complejo superoxo que retiene dos centros de Co(III). Los complejos amino $[(H_3N)_5CoOOOCo(NH_3)_5]^{4+}$ y $[(H_3N)_5CoOOCo(NH_3)_5]^{5+}$ (*que han sido aislados como las sales de nitrato*, marrón, y cloruro, verde, respectivamente) son similares y contienen ligandos peroxo y superoxo respectivamente; el complejo peroxo es estable en disolución solo en presencia de $NH_3 > 2$ M.

Uno de los pocos ejemplos de un complejo de Co(III) de alto espín es $[CoF_6]^{3-}$; la sal de K^+ azul (obtenida calentando $CoCl_2$, KF y F_2) tiene un momento magnético de 5.63 μ_B.

Cobalto(II)

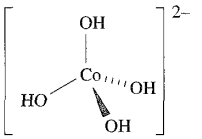
A diferencia del Co(III), el Co(II) forma una variedad de compuestos sencillos y se conocen los cuatro haluros de Co(II). La reacción de $CoCl_2$ anhidro con HF a 570 K da CoF_2, rosa, moderadamente soluble que cristaliza con la estructura del rutilo (*véase* [illegible]). El $CoCl_2$ azul se prepara por combinación de los elementos y tiene la red de $CdCl_2$ (*véase* [illegible]). Se vuelve rosa al exponerlo a la humedad y forma hidratos fácilmente. El hexahidrato rosa oscuro está disponible comercialmente y es un material de partida común en la química del Co(II); el di y tetrahidrato pueden también cristalizarse a partir de disoluciones acuosas de $CoCl_2$, aunque este último solo con dificultad. El $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ cristalino contiene *trans*-$[CoCl_2(H_2O)_4]$, conectado a las moléculas de agua extra a través de una red de enlaces de hidrógeno. En comparación, la estructura de $CoCl_2 \cdot 4H_2O$ consiste en moléculas de *cis*-$[CoCl_2(H_2O)_4]$ con enlaces de hidrógeno, mientras que $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ contiene cadenas de octaedros que comparten aristas (estructura **21.36**). En las disoluciones acuosas de todas las formas de $CoCl_2$, las principales especies son $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, $[CoCl(H_2O)_5]^+$ y $[CoCl_4]^{2-}$, con menores cantidades de $[CoCl_2(H_2O)_4]$ y $[CoCl_3(H_2O)]^-$. El $CoBr_2$ verde (preparado por calentamiento de Co y Br_2) es dimórfico y adopta la red de $CdCl_2$ o CdI_2. Es soluble en agua y puede cristalizarse como dihidrato, azul morado, o hexahidrato, rojo. El calentamiento de Co metal con HI produce CoI_2 negro azulado que adopta la estructura en capas del CdI_2; el hexahidrato rojo puede cristalizarse a partir de disoluciones acuosas. $CoBr_2 \cdot 6H_2O$ y $CoI_2 \cdot 6H_2O$ contienen el ion octaédrico $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ en estado sólido, igual que varios hidratos, por ejemplo $CoSO_4 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Las disoluciones acuosas de las sales más sencillas de Co(II) contienen $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (*véase a continuación*).



(21.36)

El óxido de cobalto(II) es un sólido insoluble, verde oliva, pero su color puede variar dependiendo de su dispersión. El mejor método de obtención es por descomposición térmica del carbonato o el nitrato en ausencia de aire y tiene la estructura del NaCl; el CoO se utiliza como pigmento en vidrios y cerámicas (*véase* [illegible]). Al calentarlo en el aire a 770 K, el CoO se convierte en Co_3O_4.

El $Co(OH)_2$, moderadamente soluble, puede ser rosa o azul, siendo la forma rosa la más estable; el $Co(OH)_2$ azul recién precipitado se vuelve rosa al dejarlo. El cambio de color se supone que está asociado con un cambio en la coordinación alrededor del centro de Co(II). El hidróxido de cobalto(II) es anfótero y se disuelve en álcali concentrado y caliente para dar sales de $[Co(OH)_4]^{2-}$ (**21.37**).



(21.37)

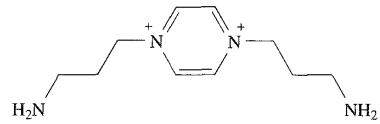
Mientras que la química de coordinación del Co^{3+} es esencialmente la de los complejos octaédricos, la del Co^{2+} es estructuralmente variada ya que las EECL para la configuración d^7 no suelen favorecer una disposición de ligandos en particular. La variación en la geometría de coordinación se muestra en los ejemplos siguientes:

- lineal: $[Co\{N(SiMe_3)_2\}_2]$;
- trigonal-plana: $[Co\{N(SiMe_3)_2\}_2(PPh_3)]$, $[Co\{N(SiMe_3)_2\}_3]^-$;
- tetraédrica: $[Co(OH)_4]^{2-}$, $[CoCl_4]^{2-}$, $[CoBr_4]^{2-}$, $[CoI_4]^{2-}$, $[Co(NCS\text{-}N)_4]^{2-}$, $[Co(N_3)_4]^{2-}$, $[CoCl_3(NCMe)]^-$;
- plano-cuadrada: $[Co(CN)_4]^{2-}$, $[Co(pc)]$ (H_2pc = **21.26**);
- bipiramidal trigonal: $[Co\{N(CH_2CH_2PPh_2)_3\}(SMe)]^+$;
- piramidal de base cuadrada: $[Co(CN)_5]^{3-}$;
- octaédrica: $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(en)_3]^{2+}$;
- bipiramidal pentagonal: $[Co(15\text{-corona-}5)L_2]^{2+}$ (L = H_2O o MeCN; *véase* **21.42**);
- dodecaédrica: $[Co(NO_3\text{-}O,O')_4]^{2-}$ ( ).

Las disoluciones acuosas de sales sencillas contienen normalmente $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ pero hay pruebas de la existencia del Equilibrio 21.82, aunque $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ es con mucha diferencia la especie dominante; las especies en $CoCl_2$ acuoso se vieron anteriormente.

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} \rightleftharpoons [Co(H_2O)_4]^{2+} + 2H_2O \qquad (21.82)$$

Mientras que $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ es un complejo estable, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ se oxida fácilmente (Ecuaciones 21.74 y 21.76). Lo mismo se cumple para los amino complejos; $[Co(en)_3]^{2+}$ puede prepararse a partir de $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ y etilendianina(en), en atmósfera inerte, y por lo general se prepara *in situ* cuando se necesita. El ion $[Co(bpy)_3]^{2+}$ es lo suficientemente estable para ser aislado en varias sales, por ejemplo $[Co(bpy)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O \cdot EtOH$, naranja, que ha sido caracterizada estructuralmente (Co–N = 213 pm). Entre los complejos estables de Co(II) está el tetraédrico $[CoX_4]^{2-}$ (X = Cl, Br, I). La adición de HCl concentrado a disoluciones de $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ rosa produce $[CoCl_4]^{2-}$, de color azul intenso. Se conocen muchas sales de $[CoCl_4]^{2-}$; digna de mención es Cs_3CoCl_5 que es en realidad $Cs_3[CoCl_4]Cl$ y *no* contiene $[CoCl_5]^{3-}$. $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ y $[CoCl_4]^{2-}$, como la mayoría de los complejos de Co(II), son de alto espín con momentos magnéticos mayores que el valor de solo contribución de espín; normalmente, para Co^{2+} de alto espín, μ_{ef} está en el rango 4.3-5.2 μ_B para complejos octaédricos y 4.2-4.8 μ_B para especies tetraédricas. Entre otros complejos tetraédricos están $[Co(NCS\text{-}N)_4]^{2-}$, aislado en $[Me_4N]_2[Co(NCS\text{-}N)_4]$ azul (μ_{ef} = 4.40 μ_B) y $K_2[Co(NCS\text{-}N)_4 \cdot 4H_2O$ (μ_{ef} = 4.38 μ_B). La sal insoluble de $[Co(NCS\text{-}N)_4]^{2-}$ de mercurio(II) se utiliza para el calibrado estándar de medidas de susceptibilidad magnética. Utilizando el catión **21.38** se ha podido aislar una sal roja de $[Co(NCS\text{-}N)_6]^{4-}$, octaédrico.



(21.38)

La capacidad de los ligandos cloro para formar puentes entre dos centros metálicos permite la formación de especies dinucleares como $[Co_2Cl_6]^{2-}$ (Figura 21.25a), además de complejos de nuclearidad más elevada como el polímero **21.36**. El complejo $[CoCl_2(py)_2]$ existe en dos modificaciones: una es el monómero **21.39** que contiene un centro de Co(II) tetraédrico, mientras que el otro contiene octaedros que comparten aristas en el políme-

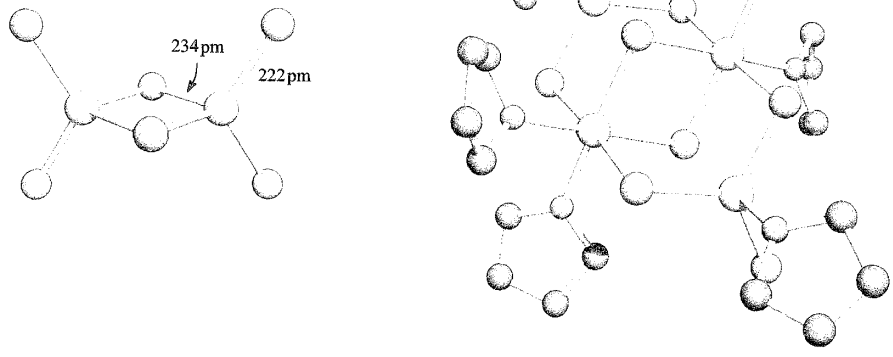
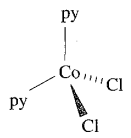


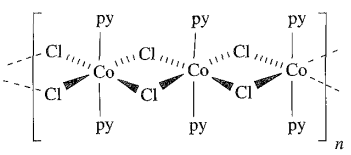
Fig. 21.25 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $[Co_2Cl_6]^{2-}$ en la sal $[Co(15\text{-corona-}5)(NCMe)_2][Co_2Cl_6]$; el catión se muestra en la estructura **21.42** [O. K. Kireeva *et al.* (1992) *Polyhedron*, vol. 11, p. 1801] y (b) $[Co_4Cl_2(\mu\text{-}Cl_6(THF)_6]$ [P. Sobota *et al.* (1993) *Polyhedron*, vol. 12, p. 613]. Los átomos de hidrógeno se omiten; código de colores: Co, amarillo; Cl, verde; C, gris; O, rojo.

ro **21.40**. La Ecuación 21.83 resume la formación de $[CoCl_2(py)_2]$ y $[CoCl_2(py)_2]_n$. Similares interconversiones tetraédrico-octaédrico se ven para algunos complejos de Ni(II) del tipo L_2NiX_2 donde X^- tiene tendencia a la formación de puentes (*véase*).

$$CoCl_2 + 2py \rightarrow [CoCl_2(py)_2] \underset{\Delta,\ 390\ K}{\overset{\text{polimeriza al dejarlo al aire}}{\rightleftharpoons}} [CoCl_2(py)_2]_n \qquad (21.83)$$



(21.39)

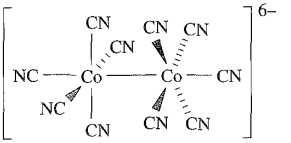


(21.40)

El calentamiento de una disolución de $CoCl_2$ en THF a reflujo produce $[Co_4Cl_2(\mu\text{-}Cl)_6(THF)_6]$, azul oscuro, en el cual los ligandos cloro puente sostienen el esqueleto tetranuclear (Figura 21.25b). Dos centros de Co(II) están coordinados octaédricamente y dos están en un entorno de coordinación 4. A 300 K, el momento magnético es 4.91 μ_B, típico de centros de Co(II) aislados de alto espín. Al bajar la temperatura a 4.2 K, el valor de μ_{ef} aumenta a 7.1 μ_B. Dicho comportamiento indica un acoplamiento ferromagnético entre los centros metálicos que pueden comunicarse a través de los ligandos puente (*véase*).

El cloruro es solo un ejemplo de ligando que puede coordinarse a un centro metálico de modo terminal o puente; otros ligandos pueden ser igualmente versátiles. Por ejemplo, $[Co(acac)_2]$ se prepara a partir de $CoCl_2$, Hacac y $Na[O_2CMe]$ en metanol acuoso. En estado sólido, la sal azul anhidra es tetramérica con una estructura relacionada con la del trímero $[\{Ni(acac)_2\}_3]$ (*véase*).

Los cianocomplejos de Co(II) de bajo espín proporcionan ejemplos de especies piramidales de base cuadrada o plano-cuadradas. La adición de un exceso de $[CN]^-$ a Co^{2+} acuoso da $[Co(CN)_5]^{3-}$. Que se forme éste con preferencia a $[Co(CN)_6]^{4-}$ (que no ha sido aislado) puede entenderse considerando la Figura 20.16b. Para los ligandos ciano de campo fuerte, Δ_o es grande y para un hipotético complejo d^7 octaédrico, la ocupación parcial de los OM e_g* sería desfavorable ya que impartiría un considerable carácter *antienlazante* al complejo. $K_3[Co(CN)_5]$ marrón es paramagnético pero también se ha aislado una sal $K_6[Co_2(CN)_{10}]$ violeta, diamagnética. El ion $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$, **21.41**, posee un enlace sencillo Co–Co y una conformación alternada; es isoelectrónico e isoestructural con $[Mn_2(CO)_{10}]$ (*véase*). Utilizando el catión grande $[(Ph_3P)_2N]^+$, ha podido aislarse una sal del complejo plano-cuadrado $[Co(CN)_4]^{2-}$ (Figura 21.26a). Éste es un ejemplo poco común de una especie plano-cuadrada de Co(II) en la que la geometría *no* está impuesta por el ligando. En complejos como [Co(pc)], el ligando ftalocianina (**21.26**) tiene un esqueleto rígido y obliga a que el entorno de coordinación sea plano-cuadrado.



(21.41)

Los números de coordinación más elevados para Co(II) son 7 y 8. Los efectos de un ligando macrocíclico con restricción de coordinación dan lugar a estructuras piramidal-pentagonales para $[Co(15\text{-corona-}5)(NCMe)_2]^{2+}$ (**21.42**) y $[Co(15\text{-corona-}5)(H_2O)_2]^{2+}$. Los macrociclos más grandes son más flexibles y, en el complejo $[Co(\mathbf{21.43})]^{2+}$, el grupo dador S_6 está en disposición octaédrica.

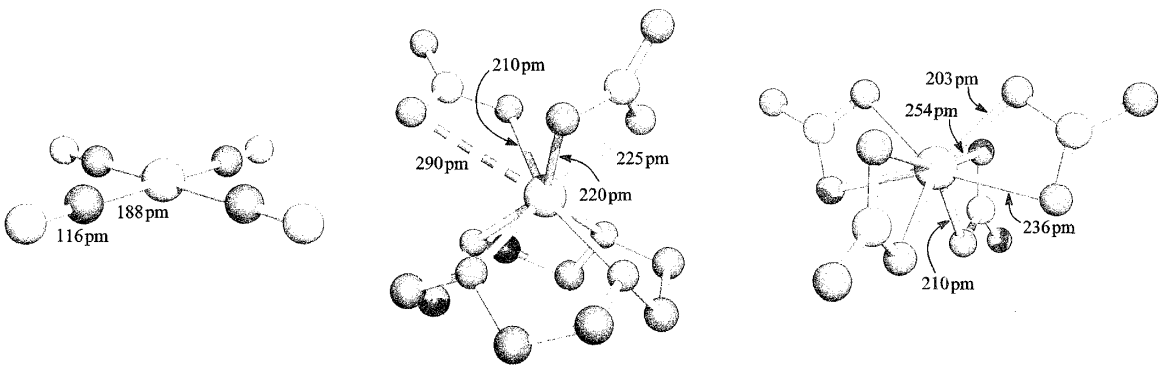
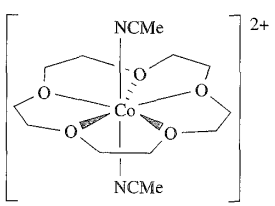
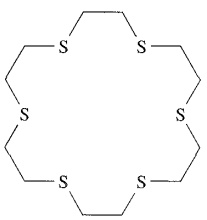


Fig. 21.26 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $[Co(CN)_4]^{2-}$ en la sal $[(Ph_3P)_2N]_2[Co(CN)_4]\cdot 4DMF$; hay también una *débil* interacción con una molécula de solvato en posición axial [S. J. Carter *et al.* (1984) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, p. 4265]; (b) $[Co(12\text{-corona-}4)(NO_3)_2]$ [E. M. Holt *et al.* (1981) *Acta Crystallogr., Sect. B*, vol. 37, p. 1080]; y (c) $[Co(NO_3)_4]^{2-}$ en la sal $[Ph_4As]^+$ [J. G. Bergman *et al.* (1966) *Inorg. Chem.*, vol. 5, p. 1208]. Los átomos de hidrógeno se omiten; código de colores: Co, amarillo; N, azul; C, gris; O, rojo.

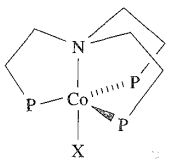
La Figura 21.26b muestra la estructura en estado sólido de $[Co(12\text{-corona-4})(NO_3)_2]$ en el cual el centro de Co(II) tiene coordinación 7. En $[Co(NO_3)_4]^{2-}$, se observa una disposición dodecaédrica de los átomos dadores aunque, como muestra la Figura 21.26c, cada ligando $[NO_3]^-$ está unido asimétricamente y un oxígeno dador interacciona más fuertemente que el otro. Estos nitrato complejos ponen de manifiesto que a veces se requiere precaución al interpretar las geometrías de coordinación y un ejemplo adicional se refiere a los complejos $[LCoX]^+$ donde L es el ligando trípode $N(CH_2CH_2PPh_2)_3$. Para $X^- = [MeS]^-$ o $[EtO(O)_2S]^-$, el centro de Co(II) en $[LCoX]^+$ tiene coordinación 5 (**21.44**) con una distancia Co–N de 213 o 217 pm, respectivamente. Sin embargo, para $X^- = Cl^-$, Br^- o I^-, solo hay una interacción débil entre el centro metálico y el nitrógeno (**21.45**) con Co···N en el rango 268-273 pm. Recalcamos que estos datos se refieren al *estado sólido* y no dicen nada sobre las especies en disolución.



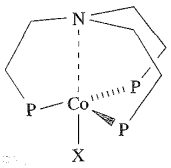
(21.42)



(21.43)



(21.44)



(21.45)

Ejercicios de autoevaluación

1. Para Co^{2+} octaédrico, ¿cuál es el término del estado fundamental que se origina de una configuración electrónica $t_{2g}^5 e_g^2$? [*Respuesta* $^4T_{1g}$; *véase* Cuadro 20.6]

2. El espectro electrónico de $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ muestra absorciones a 8100, 16 000 y 19 400 cm^{-1}. La banda central se asigna a la transición $^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$. Asignar las otras dos transiciones. [*Respuesta véase* Figura 20.18]

3. Para Co^{2+} tetraédrico, ¿cuál es la configuración electrónica en el estado fundamental y qué término le corresponde? [*Respuesta* $e^4t_2^3$; $^4A_2$]

4. Explicar por qué en lugar de utilizar la fórmula de solo contribución de espín, los momentos magnéticos de los complejos tetraédricos de Co^{2+} pueden ser estimados con la siguiente ecuación:

$$\mu_{ef} = 3.87\left(1 - \frac{4\lambda}{\Delta_o}\right)$$

21.11 Grupo 10: níquel

El metal

La reactividad del Ni metal se parece a la del Co (por ejemplo, Ecuación 21.84). Es atacado por ácidos minerales diluidos, se pasiva con HNO_3 concentrado y es resistente a los álcalis acuosos.

$$M^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow M(s) \quad \begin{cases} M = Ni, & E^\circ = -0.25 \text{ V} \\ M = Co, & E^\circ = -0.28 \text{ V} \end{cases} \qquad (21.84)$$

El metal en piezas se oxida con el aire o el vapor solo a temperaturas elevadas, pero el *níquel Raney* (*véase* Sección 21.2) es pirofórico. El níquel reacciona con F_2 para dar un recubrimiento coherente de NiF_2 que impide un ataque adicional; de ahí el uso del níquel y su aleación *metal Monel* en aparatos para manipular F_2 o fluoruros de xenón. Con Cl_2, Br_2 e I_2 se forman haluros de Ni(II). A temperatura elevada el Ni reacciona con P, S y B y se conocen una serie de diferentes fases de fosfuro (*véase* Sección 7.10), sulfuro y boruro (*véase* Sección 13.10).

Níquel(II) es con diferencia el estado de oxidación más importante para el metal (Tabla 19.3). Los estados de oxidación bajos son más comunes en especies organometálicas (Capítulo 23), pero otras especies de Ni(0) incluyen $[Ni(PF_3)_4]$ y $[Ni(CN)_4]^{4-}$. El $K_4[Ni(CN)_4]$ amarillo se prepara por reducción de $K_2[Ni(CN)_4]$ en NH_3 líquido utilizando un exceso de K, pero se oxida inmediatamente al exponerlo al aire.

Níquel(IV) y níquel(III)

El níquel(IV) está presente solo en unas pocas especies y su formación requiere oxidantes extraordinariamente fuertes, por ejemplo $K_2[NiF_6]$ se prepara a partir de $NiCl_2$, F_2 y KCl. La sal $[Xe_2F_{11}]_2[NiF_6]$ (Figura 17.5) se obtiene a partir de XeF_2, KrF_2 y NiF_2. $[NiF_6]^{2-}$ octaédrico es diamagnético (d^6 de bajo espín) y la sal roja de K^+ cristaliza con la red de $K_2[PtF_6]$ (*véase* Mn(IV), Sección 21.8). Por encima de 620 K, $K_2[NiF_6]$ se descompone en $K_3[NiF_6]$. Las sales de $[NiF_6]^{2-}$ son oxidantes fuertes y $[NF_4]_2[NiF_6]$ se utiliza como agente oxidante en algunos propelentes sólidos. Se descompone al calentar según la Ecuación 21.85. El fluoruro de níquel(IV) puede prepararse a partir de $K_2[NiF_6]$ y BF_3 o AsF_5, pero es inestable por encima de 208 K (Ecuación 21.86).

$$[NF_4]_2[NiF_6] \xrightarrow{\text{HF anhidro}} 2NF_3 + NiF_2 + 3F_2 \qquad (21.85)$$

$$2NiF_4 \rightarrow 2NiF_3 + F_2 \qquad (21.86)$$

El níquel(IV) está presente en $KNiIO_6$, formalmente una sal de $[IO_6]^{5-}$ (*véase* Sección 16.9); se forma por oxidación de $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ con $[S_2O_8]^{2-}$ en presencia de $[IO_4]^-$. La estructura de $KNiIO_6$ puede considerarse como una disposición hcp de átomos de O en la que K, Ni e I ocupan posiciones octaédricas.

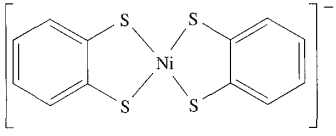
El NiF_3 impuro se prepara según la Reacción 21.86. Es un sólido negro y un agente de fluoración fuerte, pero se descompone al calentarlo (Ecuación 21.87).

$$2NiF_3 \xrightarrow{\Delta} NiF_2 + F_2 \qquad (21.87)$$

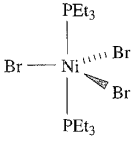
La reacción de $NiCl_2$, KCl y F_2 produce $K_3[NiF_6]$, violeta. $[NiF_6]^{3-}$ octaédrico es d^7 ($t_{2g}^6 e_g^1$) de bajo espín y muestra la esperada distorsión de Jahn-Teller.

El óxido hidratado negro Ni(O)OH se obtiene por oxidación alcalina con hipoclorito de sales acuosas de Ni(II) y se utiliza ampliamente en baterías recargables de NiCd (Ecuación 21.5). Es un oxidante fuerte y libera Cl_2 del ácido clorhídrico. Los óxidos metálicos mixtos de Ni(IV) incluyen $BaNiO_3$ y $SrNiO_3$, que son isoestructurales y contienen cadenas de octaedros NiO_6 que comparten caras.

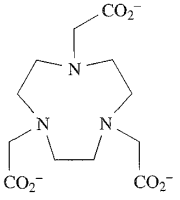
El níquel(III) es un agente oxidante muy bueno, pero se estabiliza con ligandos σ dadores. Entre los complejos están $[Ni(1,2\text{-}S_2C_6H_4)_2]^-$ (**21.46**) y $[NiBr_3(PEt_3)_2]$ (**21.47**). Este último tiene un momento magnético de 1.72 μ_B, indicativo de Ni(III) de bajo espín; el compuesto sólido es estable solo durante unas horas. Otros ligandos utilizados para estabilizar Ni(III) son las porfirinas y los macrociclos nitrogenados; en [Ni(**21.48**)], cada grupo de tres dadores *N* y tres dadores *O* está en una disposición *fac* alrededor de un centro de Ni(III) octaédrico.



(21.46)



(21.47)



(21.48)

Níquel(II)

El fluoruro de níquel(II) se prepara por fluoración de $NiCl_2$; es un sólido amarillo con una estructura de rutilo (Figura 5.21). Tanto el NiF_2 como su tetrahidrato verde están comercialmente disponibles. $NiCl_2$, $NiBr_2$ y NiI_2 se preparan por combinación directa de los elementos; $NiCl_2$ y NiI_2 adoptan una estructura de $CdCl_2$, mientras que $NiBr_2$ tiene una estructura de CdI_2 (*véase* Sección 5.11). El cloruro es un precursor útil en la química del Ni(II) y puede adquirirse como la sal anhidra amarilla o el hidrato verde. El hexahidrato contiene el ion $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ en estado sólido, pero el dihidrato (obtenido por deshidratación parcial de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$) tiene una estructura polimérica análoga a **21.36**. El $NiBr_2$ anhidro es amarillo y puede cristalizarse como varios hidratos; el NiI_2 negro forma un hexahidrato verde.

El NiO verde, insoluble en agua, se obtiene por descomposición térmica de $NiCO_3$ o $Ni(NO_3)_2$ y cristaliza con la estructura del NaCl; películas delgadas amorfas de NiO que exhiben comportamiento electrocrómico (*véase* Sección 20.6) pueden depositarse por CVD (*deposición química en fase vapor, véase* Sección 28.3) partiendo de $[Ni(acac)_2]$. El óxido de níquel(II) es antiferromagnético (T_N = 520 K); sus propiedades conductoras se estudian en la Sección 27.3. El óxido de níquel(II) es básico y reacciona con ácidos, por ejemplo Reacción 21.88.

$$NiO + H_2SO_4 \rightarrow NiSO_4 + H_2O \qquad (21.88)$$

La oxidación de NiO con hipoclorito da Ni(O)OH (*véase* más arriba). La oxidación con aire convierte NiS en Ni(S)OH, hecho que explica por qué aunque NiS no precipita en disolución ácida, después de exponerlo al aire es insoluble en ácido diluido. La adición de $[OH]^-$ a disoluciones acuosas de Ni^{2+} precipita $Ni(OH)_2$ verde que tiene una estructura de CdI_2; se utiliza en baterías de NiCd (Ecuación 21.5). El hidróxido de níquel(II) es insoluble en NaOH acuoso excepto a concentraciones muy elevadas de hidróxido, cuando forma $Na_2[Ni(OH)_4]$; el $Ni(OH)_2$ es soluble en NH_3 acuoso con formación de $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. El carbonato básico verde pálido, $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$, se forma cuando se añade Na_2CO_3 a Ni^{2+} acuoso y normalmente es este carbonato el que se compra comercialmente.

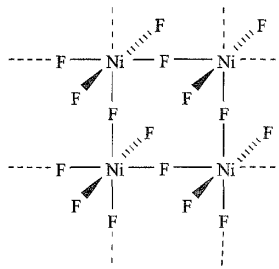
Se observa una variedad de geometrías de coordinación para los complejos de níquel(II), siendo comunes los números de coordinación del 4 al 6; las geometrías más normales son la octaédrica y la plano-cuadrada. Los ejemplos incluyen:

- tetraédrica: $[NiCl_4]^{2-}$, $[NiBr_4]^{2-}$, $[Ni(NCS\text{-}N)_4]^{2-}$;
- plano-cuadrada: $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Ni(Hdmg)_2]$ (H_2dmg = dimetilglioxima);
- piramidal trigonal: $[Ni(CN)_5]^{3-}$ (depende del catión), $[NiCl\{N(CH_2CH_2NMe_2)_3\}]^+$;
- piramidal de base cuadrada: $[Ni(CN)_5]^{3-}$ (depende del catión);
- octaédrica: $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(bpy)_3]^{2+}$, $[Ni(en)_3]^{2+}$, $[Ni(NCS\text{-}N)_6]^{4-}$, $[NiF_6]^{4-}$.

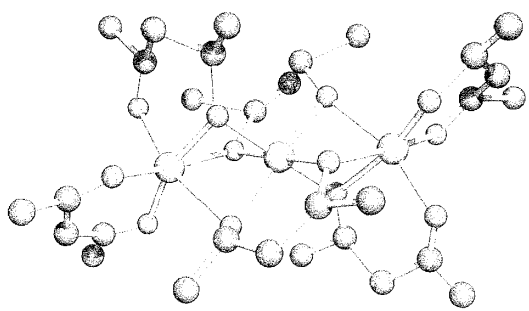
Algunas estructuras se complican con interconversiones entre coordinación plano-cuadrada y tetraédrica o plano-cuadrada y octaédrica, como veremos más adelante. Además, el potencial de algunos ligandos para formar puentes entre centros metálicos puede causar ambigüedad. Por ejemplo, las sales de metales alcalinos de $[NiF_3]^-$, $[NiF_4]^{2-}$ y $[NiCl_3]^-$ cristalizan con estructuras extensas, mientras que las sales de $[NiCl_4]^{2-}$ y $[NiBr_4]^{2-}$ contienen aniones tetraédricos discretos. Los compuestos $KNiF_3$ y $CsNiF_3$ se obtienen por enfriamiento de mezclas fundidas de NiF_2 y MHF_2; $KNiF_3$ tiene estructura de perovsquita (Figura 5.23) y es antiferromagnética, mientras que $CsNiF_3$ posee cadenas de octaedros NiF_6 que comparten caras y es ferrimagnético. Una estructura en cadena similar la adopta el $CsNiCl_3$. K_2NiF_4 es antiferromagnético y contiene capas de unidades NiF_6 octaédricas que comparten vértices (Figura 21.27a) separadas por iones K^+.

En la Sección 21.10 señalamos que $[Co(acac)_2]$ es tetramérico. De manera análoga, $[Ni(acac)_2]$ oligomeriza formando trímeros (Figura 21.27b) en los cuales los ligandos $[acac]^-$ actuan como quelates y puentes. La reacción de $[\{Ni(acac)_2\}_3]$ con $AgNO_3$ acuoso da $Ag[Ni(acac)_3]$ que contiene el ion octaédrico $[Ni(acac)_3]^-$.

Las sales de níquel(II) hidratadas sólidas y sus disoluciones acuosas contienen normalmente $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ verde, cuyo espectro electrónico se mostró en la Figura 20.19 con el de $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Las sales de este último son normalmente azules,



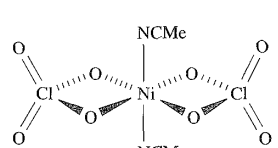
(a)



(b)

Fig. 21.27 (a) Representación de parte de una capa de octaedros NiF_6 que comparten vértices en K_2NiF_4. (b) Estructura de $[\{Ni(acac)_2\}_3]$ (difracción de rayos X) en la que se omiten los átomos de H [G. J. Bullen *et al.* (1965) *Inorg. Chem.*, vol. 4, p. 456]. Código de colores: Ni, verde; C, gris; O, rojo.

dando disoluciones violeta; en disolución acuosa $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ es estable solo en presencia de un exceso de NH_3, sin el cual se forman especies como $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$. Los cloruros, bromuros o percloratos de $[Ni(en)_3]^{2+}$, de color violeta, se obtienen como racematos, siendo el catión cinéticamente lábil (*véase*). Los complejos octaédricos *trans*-$[Ni(ClO_4\text{-}O,O')_2(NCMe)_2]$ (**21.49**) y *trans*-$[Ni(ClO_4\text{-}O)_2(py)_4]$ ponen de manifiesto la capacidad de los iones perclorato para actuar como ligandos bidentados o monodentados, respectivamente. Este último complejo se verá de nuevo más adelante.



(21.49)

Los momentos magnéticos de los complejos de Ni(II) *octaédricos* están normalmente cerca del valor de solo contribución de espín de 2.83 μ_B. Por el contrario, los complejos *tetraédricos* poseen momentos magnéticos ≈ 4 μ_B debido a la contribución orbital (*véase*) y los complejos *plano-cuadrados* como $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (Ecuación 21.89) son *diamagnéticos*. Estas diferencias en los momentos magnéticos son inestimables para proporcionar información sobre la geometría de coordinación en un complejo de Ni(II).

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 4[CN]^- \rightarrow [Ni(CN)_4]^{2-} + 6H_2O \qquad (21.89)$$

El complejo plano-cuadrado rojo bis(dimetilglioximato)níquel(II), $[Ni(Hdmg)_2]$[†] (Figura 21.28a), se utiliza en el análisis gravimétrico de níquel; precipita Ni(II) junto con Pd(II) cuando se utiliza como reactivo el ligando H_2dmg en disolución débilmente amoniacal. La especificidad para el Ni^{2+} tiene su origen en la baja solubilidad de $[Ni(Hdmg)_2]$, *no* en su elevada constante de estabilidad; los complejos del tipo $[M(Hdmg)_2]$, donde M^{2+} es un ion metálico de la primera fila del bloque *d*, tienen constantes de estabilidad del mismo orden. La baja solubilidad del $[Ni(Hdmg)_2]$ puede razonarse en términos de su estructura en estado sólido. Los dos ligandos están unidos por fuertes enlaces de hidrógeno (Figura 21.28a) que juegan un papel al determinar una estructura plano-cuadrada. Como consecuencia de que el esqueleto molecular es plano, las moléculas en la red cristalina pueden disponerse en pilas unidimensionales de tal manera que la separación intermolecular Ni···Ni sea de 325 pm (Figura 21.28b; pero compárese con $[Cu(Hdmg)_2]$ en la Sección 21.12). El bis(etilmetilglioximato)níquel(II) tiene una estructura relacionada, pero el ligando más voluminoso obliga a las moléculas a empaquetarse de manera menos eficiente (Figura 21.28c). El hecho de que el último complejo sea más soluble que $[Ni(Hdmg)_2]$ apoya una relación estructura-solubilidad.

Para algunos complejos de Ni(II) solo hay una pequeña diferencia de energía entre tipos de estructuras. En la Sección 19.7, se afirmó que *ambos* iones $[Ni(CN)_5]^{3-}$, bipiramidal trigonal y piramidal de base cuadrada (Ecuación 21.90), están presentes en los cristales de $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5]\cdot 1.5H_2O$. En la sal anhidra, sin embargo, los aniones son piramidales de base cuadrada. Es imposible dar una interpretación sencilla de estas observaciones, que pueden ser atribuidas a un «equilibro sutil de efectos estéricos y electrónicos».

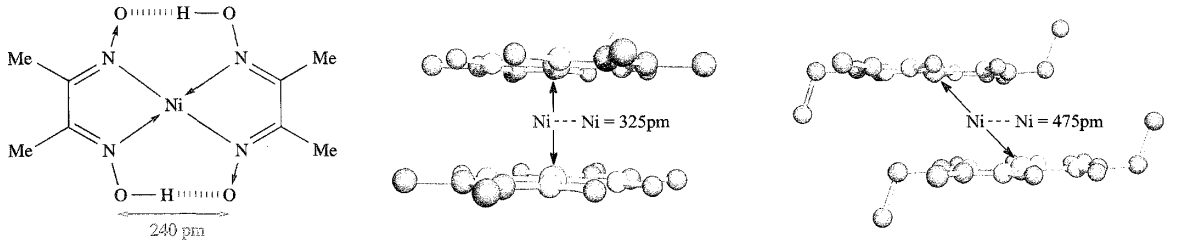
$$[Ni(CN)_4]^{2-} + \text{exceso } [CN]^- \rightarrow [Ni(CN)_5]^{3-} \qquad (21.90)$$

La preferencia entre diferentes geometrías de coordinación 4 y 6 para varios sistemas de Ni(II) con frecuencia es mínima y a continuación tenemos ejemplos.

Plana-octaédrica

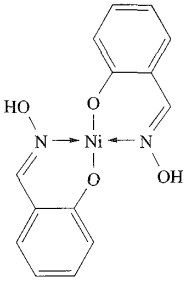
- $[Ni(ClO_4)_2(py)_4]$ existe en una forma *trans*-octaédrica, paramagnética, azul y como una sal diamagnética, amarilla que contiene iones $[Ni(py)_4]^{2+}$ plano-cuadrados;
- La salicilaldoxima ($2\text{-}HOC_6H_4CH{=}NOH$) reacciona con Ni(II) para dar cristales incoloros del complejo plano-cuadrado **21.50**, pero al disolverlos en piridina se forma una disolución verde de $[Ni(2\text{-}HOC_6H_4CH{=}NOH)_2(py)_2]$ octaédrico, paramagnético.

[†] Para una introducción sobre el uso de $[Ni(Hdmg)_2]$ y complejos relacionados en la síntesis de plantillas de macrociclos, *véase*: E. C. Constable (1999) *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Oxford University Press, Oxford (Capítulo 4).



(a) (b) (c)

Fig. 21.28 (a) Representación de la estructura plano-cuadrada del bis(dimetilglioximato)níquel(II), $[Ni(Hdmg)_2]$; (b) en estado sólido, las moléculas de $[Ni(Hdmg)_2]$ se empaquetan en columnas verticales con distancias Ni···Ni relativamente cortas [datos de difracción de rayos X: D. E. Williams *et al.* (1959) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 81, p. 755]; pero (c) en el bis(etilmetilglioximato)níquel(II) el empaquetamiento no es tan eficiente [datos de difracción de rayos X: E. Frasson *et al.* (1960) *Acta Crystallogr.*, vol. 13, p. 893]. Se omiten los átomos de hidrógeno; código de colores: Ni, verde; N, azul; O, rojo; C, gris.



(21.50)

Plana-tetraédrica

- Los haluros del tipo NiL_2X_2 son generalmente planos cuando L = trialquilfosfina, pero tetraédricos cuando L es triarilfosfina; cuando X = Br y L = $PEtPh_2$ o $P(CH_2Ph)Ph_2$, se conocen ambas formas (Esquema 21.91).

$$NiBr_2 + PEtPh_2 \xrightarrow{\text{etanol}} [NiBr_2(PEtPh_2)_2] \qquad (21.91)$$

$$[NiBr_2(PEtPh_2)_2] \underset{\text{se disuelve en } CS_2}{\overset{\text{isomerización lenta a 298 K}}{\rightleftharpoons}} [NiBr_2(PEtPh_2)_2]$$

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

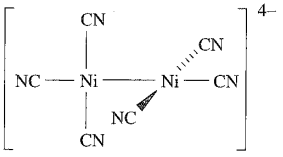
Cuadro 21.10 Cobre: de la antigüedad a nuestros días

5000-4000 aC	El cobre metal se utilizaba en herramientas y utensilios; se utiliza el calor para hacer el metal maleable.
4000-2000 aC	En Egipto, el cobre se moldea en formas específicas; se hace bronce (una aleación con estaño); primeras extracciones mineras en Asia Menor, China y Norteamérica.
2000 aC-0	Se introducen las armas de bronce; el bronce se utiliza cada vez más en piezas decorativas.
0-dC 200	Se desarrolla el latón (aleación de cobre y zinc).
dC 200-1800	Un periodo de poco progreso.
1800-1900	Se extraen depósitos de menas de cobre en Michigan, EEUU, aumentado de manera espectacular la producción en EEUU y la disponibilidad del metal.
	Se descubre por primera vez la presencia de cobre en plantas y animales.
1900-1960	Se descubren las propiedades del cobre como conductor eléctrico y, como resultado, muchas aplicaciones nuevas.
1960 en adelante	La producción norteamericana continúa creciendo pero el mercado mundial recoge los beneficios de la extracción en muchos otros países, especialmente Chile; el reciclado del cobre adquiere importancia.
	Desde mediados de la década de 1980, se descubre que materiales como $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ son superconductores a temperatura elevada (*véase* **Sección 27.4**).

Tabla adaptada de: R. R. Conry and K. D. Karlin (1994) «Cobre: Química inorgánica y de coordinación» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 2, p. 829.

Níquel(I)

El níquel(I) es raro, pero puede prepararse $K_4[Ni_2(CN)_6]$, rojo oscuro, por reducción con amalgama de Na de $K_2[Ni(CN)_4]$. Es diamagnético y el anión tiene la estructura **21.51** en la cual las unidades $Ni(CN)_3$ son perpendiculares entre sí. En la reacción de $K_4[Ni_2(CN)_6]$ con agua se desprende H_2 y se forma $K_2[Ni(CN)_4]$.



(21.51)

Ejercicios de autoevaluación

1. Dibujar y dar la notación del diagrama de Orgel para un ion d^8 octaédrico. Incluir la multiplicidad en los símbolos de los términos. [*Respuesta véase* Figura 20.18; multiplicidad = 3]
2. ¿Por qué los complejos de Ni(II) tetraédricos son paramagnéticos mientras que los complejos plano-cuadrados son diamagnéticos? Dar un ejemplo de cada tipo de complejo. [*Respuesta véase* Ejemplo resuelto 20.1]
3. Dibujar la estructura de H_2dmg. Explicar cómo la presencia de enlaces de hidrógeno intramolecular en $[Ni(Hdmg)_2]$ tiene como resultado la preferencia por una estructura plano-cuadrada sobre la tetraédrica.
[*Respuesta véase* Figura 21.28a; O–H···O no es posible en una estructura tetraédrica]

21.12 Grupo 11: cobre

El metal

El cobre es el metal de la primera fila menos reactivo. No es atacado por ácidos no oxidantes en ausencia de aire (Ecuación 21.92), pero reacciona con ácido sulfúrico concentrado caliente (Ecuación 21.93) y con HNO_3 de cualquier concentración (Ecuaciones 14.111 y 14.112).

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu \qquad E^\circ = +0.34\ V \qquad (21.92)$$

$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + CuSO_4 + 2H_2O \qquad (21.93)$$

En presencia de aire, el Cu reacciona con muchos ácidos diluidos (la pátina verde en los tejados de las ciudades es sulfato de cobre básico) y también se disuelve en NH_3 acuoso para dar $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Cuando se calienta enérgicamente, el Cu se combina con O_2 (Ecuación 21.94).

$$2Cu + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2CuO \xrightarrow{>1300\ K} Cu_2O + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad (21.94)$$

El calentamiento de Cu con F_2, Cl_2 o Br_2 produce el correspondiente dihaluro.

El cobre es el único metal de la primera fila del bloque *d* que exhibe un estado de oxidación +1 *estable*. En disolución acuosa, el Cu(I) es inestable por un margen relativamente pequeño con respecto al Cu(II) y al metal (Ecuaciones 21.92, 21.95 y 21.96).

$$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu \qquad E^\circ = +0.52\ V \qquad (21.95)$$

$$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+ \qquad E^\circ = +0.15\ V \qquad (21.96)$$

Esta desproporción es normalmente rápida, pero cuando el Cu(I) acuoso se prepara por reducción de Cu(II) con V(II) o Cr(II), la descomposición en ausencia de aire tarda varias horas. El cobre(I) puede estabilizarse por la formación de un compuesto insoluble (por ejemplo, CuCl) o un complejo (por ejemplo, $[Cu(CN)_4]^{3-}$) (*véase* [illegible]). El estado de oxidación estable depende de las condiciones de reacción: por ejemplo, cuando reacciona Cu en polvo con $AgNO_3$ acuoso, tiene lugar la Reacción 21.97, pero en MeCN ocurre la Reacción 21.98.

$$Cu + 2Ag^+ \xrightarrow{\text{disolución acuosa}} Cu^{2+} + 2Ag \qquad (21.97)$$

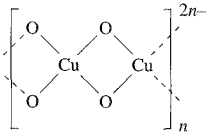
$$Cu + [Ag(NCMe)_4]^+ \rightarrow [Cu(NCMe)_4]^+ + Ag \qquad (21.98)$$

El cobre(0) rara vez se estabiliza; se ha aislado $Cu_2(CO)_6$, inestable, en una matriz a baja temperatura. El estado de oxidación más alto alcanzado por el cobre es +4.

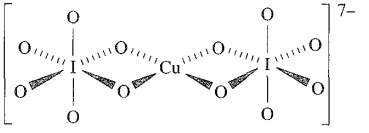
Cobre(IV) y (III)

El cobre(IV) es raro. Existe en Cs_2CuF_6, rojo, que se prepara por fluoración de $CsCuCl_3$ a 520 K; el ion $[CuF_6]^{2-}$ es d^7 de bajo espín y tiene una estructura octaédrica con distorsión de Jahn-Teller. El óxido de cobre(IV) se ha preparado en una matriz por vaporización del metal y depositándolo junto con O_2; los datos espectroscópicos están de acuerdo con una estructura lineal, O=Cu=O.

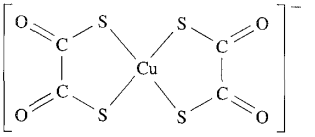
La fluoración a presión elevada de una mezcla de CsCl y $CuCl_2$ da $Cs_3[CuF_6]$. El $K_3[CuF_6]$, verde, se prepara de forma análoga y tiene un momento magnético de 3.01 μ_B indicativo de Cu(III) octaédrico. Los compuestos diamagnéticos $K[CuO_2]$ y $K_7[Cu(IO_6)_2]$ contienen Cu(III) plano-cuadrado (estructuras **21.52** y **21.53**).



(21.52)



(21.53)



(21.54)

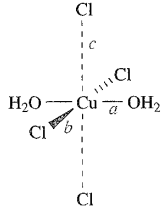
Entre los ligandos que estabilizan Cu(III) está el 1,2-ditiooxalato. La reacción de $[C_2O_2S_2]^{2-}$ con $CuCl_2$ produce $[Cu^{II}(C_2O_2S_2)_2]^{2-}$, cuya oxidación con $FeCl_3$ da $[Cu^{III}(C_2O_2S_2)_2]^-$ (**21.54**). Éste experimenta rápidamente una transferencia intramolecular de dos electrones fotoinducida, rompiéndose uno de los enlaces C–C y liberando dos equivalentes de SCO.

Probablemente el uso más importante de las especies de Cu(III) es para superconductores de alta temperatura tales como $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x \approx 0.1$) que se estudian en el Capítulo 27.

Cobre(II)

Cúprico es el nombre antiguo para el cobre(II). En toda la química del cobre(II) se observan distorsiones de Jahn-Teller, como se predice para un ion d^9 octaédrico, aunque el grado de distorsión varía considerablemente.

El CuF_2 blanco (preparado, como $CuCl_2$ y $CuBr_2$, a partir de los elementos) tiene una estructura de rutilo distorsionada (Figura 5.21) con unidades CuF_6 alargadas (193 y 227 pm). En aire húmedo, el CuF_2 se vuelve azul al formarse el dihidrato. El cloruro de cobre(II) forma cristales delicuescentes de color amarillo o marrón y forma $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, azul verdoso, al dejarlo en aire húmedo. La estructura del $CuCl_2$ anhidro (Figura 21.29a) consiste en cadenas tan apiladas que cada centro de Cu(II) está en una posición octaédrica distorsionada. En $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ sólido (**21.55**), las moléculas plano-cuadradas *trans* están dispuestas de tal manera que hay interacciones Cu···Cl intermoleculares débiles. Por encima de 570 K, $CuCl_2$ se descompone en CuCl y Cl_2. El $CuBr_2$ negro tiene una estructura de CdI_2 distorsionada (Figura 5.22). El yoduro de cobre(II) no se conoce.



$a = 193$; $b = 228$; $c = 291$ pm

(21.55)

El CuO negro se prepara calentando los elementos (Ecuación 21.94) o por descomposición térmica de $Cu(NO_3)_2$ o $CuCO_3$ sólidos (Ecuación 21.99). Su estructura consiste en unidades CuO_4 plano-cuadradas conectadas en cadenas por átomos de O puente; las cadenas están en una disposición entrecruzada de manera que cada átomo de O está en una posición tetraédrica distorsionada. La Figura 21.29b muestra una celda unidad de esta red que es un ejemplo del tipo de estructura de la *cooperita* (PtS). Por debajo de 225 K, el CuO es antiferromagnético. Uno de los usos del CuO es como pigmento negro en cerámica.

$$CuCO_3 \xrightarrow{\Delta} CuO + CO_2 \qquad (21.99)$$

Precipita $Cu(OH)_2$ azul cuando se añade $[OH]^-$ a disoluciones acuosas de Cu^{2+}; $Cu(OH)_2$ se disuelve en ácidos y también en álcalis acuosos concentrados en los cuales se forma una especie hidroxo mal definida. El hidróxido de cobre(II) se deshidrata rápidamente a CuO.

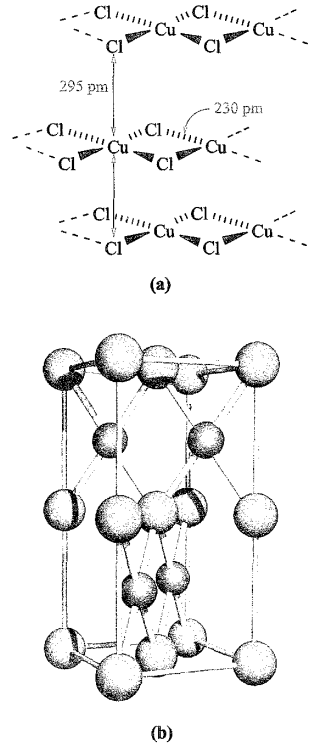


Fig. 21.29 (a) Representación de la estructura en estado sólido de $CuCl_2$ en la cual se apilan las cadenas para colocar cada centro de Cu(II) en un entorno octaédrico distorsionado; (b) estructura de *cooperita* (PtS) adoptada por el CuO con los centros de Cu^{2+} (plano-cuadrados) y O^{2-} (tetraédricos distorsionados) mostrados en marrón y rojo, respectivamente. Los límites de la celda unidad se definen con líneas amarillas.

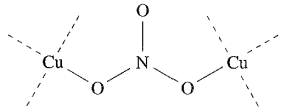
Las disoluciones acuosas de Cu^{2+} contienen el ion $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ y éste ha sido aislado en varias sales, entre ellas, $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ y la sal de Tutton $[NH_4]_2Cu[SO_4]_2 \cdot 6H_2O$ (*véase*). La estructura en estado sólido de ambas sales revela distorsiones de $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ de tal manera que hay *tres* pares de distancias Cu–O, por ejemplo en $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ las longitudes de enlace Cu–O son 209, 216 y 228 pm. Los cristales del sulfato hidratado azul $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (*vitriolo azul*) contienen unidades $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ plano-cuadradas en las que dos átomos de O del sulfato completan las posiciones que quedan en una esfera de coordinación octaédrica alargada. La estructura en estado sólido consiste en una agrupación de enlaces de hidrógeno que incorpora las moléculas de H_2O no coordinadas. El pentahidrato pierde agua por etapas al calentarlo (Ecuación 21.100) y finalmente forma $CuSO_4$ anhidro higroscópico, blanco.

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \xrightarrow[-2H_2O]{300\ K} CuSO_4 \cdot 3H_2O$$

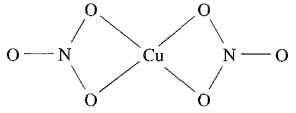
$$\xrightarrow[-2H_2O]{380\ K} CuSO_4 \cdot H_2O \xrightarrow[-H_2O]{520\ K} CuSO_4 \qquad (21.100)$$

Sulfato y nitrato de cobre(II) están disponibles comercialmente y, además de utilizarse como precursores en la química del

Cu(II), tienen aplicación como fungicidas, por ejemplo la *mezcla de Bordeaux* contiene $CuSO_4$ y $Ca(OH)_2$ y cuando se añade al agua se forma un sulfato de cobre(II) básico que actúa como agente antifúngico. El nitrato de cobre(II) se utiliza ampliamente en las industrias de tintes e impresión. Forma hidratos $Cu(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ donde $x = 2.5$, 3 o 6. El hexahidrato azul pierde agua fácilmente a 300 K para dar $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ verde. El $Cu(NO_3)_2$ anhidro se prepara a partir de Cu y N_2O_4 (Ecuación 8.75) seguido de la descomposición del $[NO][Cu(NO_3)_3]$ así formado. La estructura en estado sólido de α-$Cu(NO_3)_2$ consiste en centros de Cu(II) unidos en una red infinita por ligandos $[NO_3]^-$ puente (**21.56**). A 423 K, el sólido se volatiliza *a vacío* dando $Cu(NO_3)_2$ molecular (**21.57**).



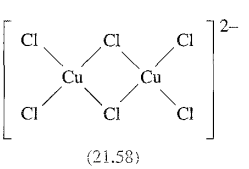
(21.56)



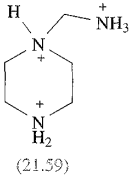
(21.57)

La sal $Cu(O_2CMe)_2 \cdot H_2O$ es dimérica y es estructuralmente análoga a $[Cr_2(H_2O)_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4]$ (*véase* para el tipo de estructura) pero le falta el fuerte enlace metal-metal. La distancia entre los dos centros de Cu de 264 pm es mayor que en el metal sólido (256 pm). El momento magnético de 1.4 μ_B por centro de Cu(II) (es decir, menor que μ(solo espín) de 1.73 μ_B) sugiere que en $[Cu_2(H_2O)_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4]$ hay solo un débil acoplamiento antiferromagnético entre los electrones desapareados. Al enfriar, el momento magnético disminuye. Estas observaciones pueden explicarse en términos de los dos electrones desapareados que dan un estado fundamental singlete ($S = 0$) y un estado excitado triplete de nivel bajo ($S = 1$) que está poblado térmicamente a 298 K pero cuya población se hace más pequeña al bajar la temperatura (*véase* para estados singlete y triplete).

Se conocen numerosos complejos de cobre(II) y esta discusión cubre solo especies sencillas; por lo general se observan distorsiones de Jahn-Teller (configuración d^9). Los halo-complejos incluyen $[CuCl_3]^-$, $[CuCl_4]^{2-}$ y $[CuCl_5]^{3-}$ pero la estructura en estado sólido de especies que poseen esta estequiometría depende en gran medida de los contraiones. Por ejemplo, $[Ph_4P][CuCl_3]$ contiene dímeros (**21.58**), mientras que $K[CuCl_3]$ y $[Me_3NH]_3[CuCl_3][CuCl_4]$ contienen cadenas de octaedros distorsionados que comparten caras (Figura 21.30a). Esta última sal también contiene iones $[CuCl_4]^{2-}$ tetraédricos discretos. $[PhCH_2CH_2NH_2Me]_2[CuCl_4]$ cristaliza en dos formas, una con iones $[CuCl_4]^{2-}$ tetraédricos distorsionados y la otra con planocuadrados. La sal $[NH_4]_2[CuCl_4]$ tiene una estructura polimérica que contiene centros de Cu(II) octaédricos distorsionados. $[Cu_2Cl_8]^{4-}$ dimérico (con centros de Cu(II) bipiramidal trigonales que comparten aristas) puede ser estabilizado con cationes muy voluminosos, por ejemplo $[M(en)_3]_2[Cu_2Cl_8]Cl_2$ (M = Co, Rh o Ir, Figura 21.30b). El ion $[CuCl_5]^{3-}$ es bipiramidal trigonal en la sal de Cs^+ y $[Me_3NH]^+$, pero en [**21.59**][$CuCl_5$] es piramidal de base cuadrada.

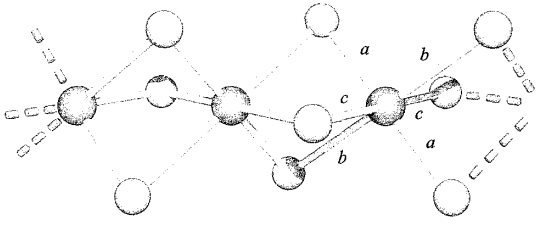


(21.58)



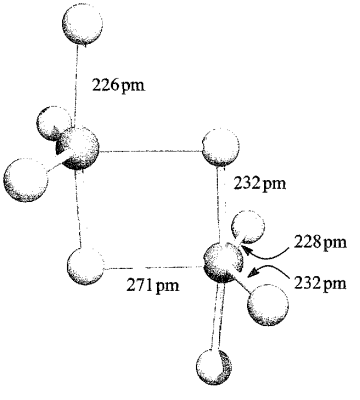
(21.59)

Los complejos que contienen ligandos dadores a través de *N* y *O* son muy comunes y predominan los números de coordinación 4, 5 y 6. Ya se han mencionado los acuocomplejos $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. Cuando se añade NH_3 a Cu^{2+} acuoso, solo se



$a = 228$; $b = 240$; $c = 271$ pm

(a)



(b)

Fig. 21.30 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $[CuCl_3]_n^{n-}$ polimérico en la sal $[Me_3NH]_3[CuCl_3][CuCl_4]$; el ion $[CuCl_4]^{2-}$ en esta sal es tetraédrico [R. M. Clay *et al.* (1973) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 595] y (b) ion $[Cu_2Cl_8]^{4-}$ en la sal $[Rh(en)_3]_2[Cu_2Cl_8]Cl_2 \cdot 2H_2O$ [S. K. Hoffmann *et al.* (1985) *Inorg. Chem.*, vol. 24, p. 1194]. Código de colores: Cu, marrón; Cl, verde.

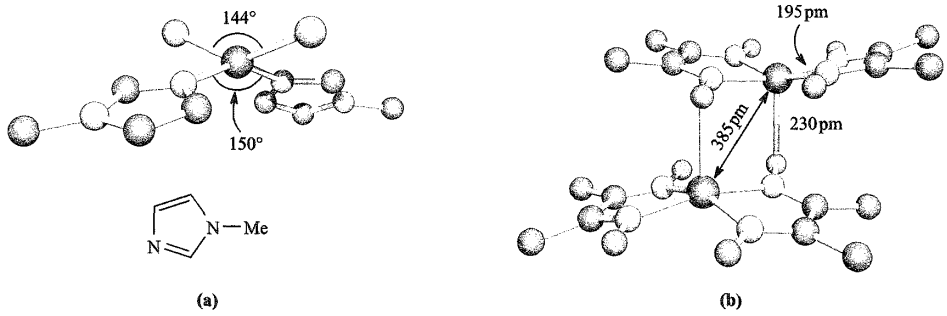
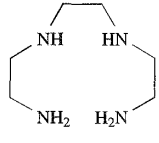


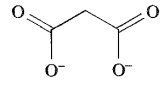
Fig. 21.31 (a) Estructura tetraédrica aplanada de $[CuCl_2(Meim)_2]$ (determinada por difracción de rayos X) y representación esquemática del ligando *N*-metilimidazol (Meim) [J. A. C. van Ooijen *et al.* (1979) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 1183]; (b) $[Cu(Hdmg)_2]$ forma dímeros en estado sólido a diferencia de $[Ni(Hdmg)_2]$ ( ); estructura determinada por difracción de rayos X [A. Vaciago *et al.* (1970) *J. Chem. Soc. A*, p. 218]. Código de colores: Cu, marrón; N, azul; Cl, verde; O, rojo; C, gris.

sustituyen cuatro ligandos acuo en $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (*véase*), pero pueden prepararse sales de $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ en NH_3 *líquido*; $[Cu(en)_3]^{2+}$ se forma *en disoluciones* acuosas muy concentradas de 1,2-etanodiamina. El $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ acuoso, azul intenso (formado cuando se disuelve $Cu(OH)_2$ en NH_3 acuoso) tiene la propiedad de disolver la celulosa y si la disolución resultante se echa en ácido, se produce la fibra sintética *rayón* al precipitar la celulosa; la precipitación también se utiliza para impermeabilizar lienzos. Ejemplos adicionales de complejos con ligandos dadores a través de *N* y *O* son:

- tetraédricos (aplanados): $[Cu(NCS\text{-}N)_4]^{2-}$; $[CuCl_2(Meim)_2]$ (Figura 21.31a);
- plano-cuadrados: $[Cu(ox)_2]^{2-}$; *cis-* y *trans*-$[Cu(H_2NCH_2CO_2)_2]$; $[Cu(en)(NO_3\text{-}O)_2]$;
- bipiramidal-trigonales: $[Cu(NO_3\text{-}O)_2(py)_3]$ (nitratos ecuatoriales); $[Cu(CN)\{N(CH_2CH_2NH_2)_3\}]^+$ (cianuro axial);
- piramidales de base cuadrada: $[Cu(NCS\text{-}N)(\mathbf{21.60})]^+$ (el ligando **21.60** es tetradentado en las posiciones basales); $[Cu(H_2O)(phen)(\mathbf{21.61})]$ (H_2O apical), $[CuCl_2(H_2O)_2(MeOH)]$ (MeOH apical, Cl *trans* en las posiciones basales);
- octaédricos: $[Cu(HOCH_2CH_2OH)_3]^{2+}$; $[Cu(bpy)_3]^{2+}$; $[Cu(phen)_3]^{2+}$; *trans*-$[CuCl(H_2O)(en)_2]^+$; *trans*-$[Cu(BF_4)_2(en)_2]$ (*véase* a continuación).



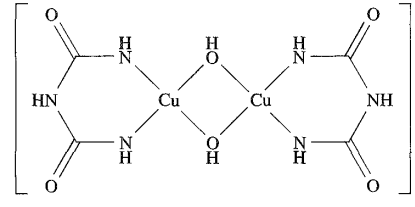
(21.60)



(21.61)

Las distorsiones de Jahn-Teller son aparentes en muchos complejos. En $[Cu(bpy)_3]^{2+}$ la distorsión es especialmente grande con enlaces Cu–N ecuatoriales de 203 pm y distancias axiales de 223 y 245 pm. El complejo *trans*-$[Cu(BF_4)_2(en)_2]$ ilustra la capacidad del $[BF_4]^-$ para actuar como ligando monodentado; los enlaces Cu–F largos (256 pm) indican interacciones Cu–F bastante débiles. En la Sección 21.11 se describió la estructura de $[Ni(Hdmg)_2]$; $[Cu(Hdmg)_2]$ también presenta enlace de hidrógeno entre los ligandos pero, en estado sólido, las moléculas están asociadas en *pares* siendo la esfera de coordinación piramidal de base cuadrada (Figura 21.31b).

Una aplicación práctica de la coordinación de dadores a través de *N*, *O* con el Cu(II) es el *ensayo del biuret* para péptidos y proteínas. Los compuestos que contienen uniones peptídicas forman un complejo violeta al tratarlos en disolución de NaOH con unas gotas de $CuSO_4$ acuoso. La forma general del complejo puede representarse como **21.62**, en la cual el ligando es la forma doblemente desprotonada del biuret, $H_2NC(O)NHC(O)NH_2$.



(21.62)

Cuando se trata una sal de Cu(II) con exceso de KCN a temperatura ambiente, se desprende cianógeno y el cobre se reduce (Ecuación 21.101). Sin embargo, en metanol acuoso a baja temperatura se forma $[Cu(CN)_4]^{2-}$ plano-cuadrado, violeta.

$$2Cu^{2+} + 4[CN]^- \rightarrow 2CuCN(s) + C_2N_2 \qquad (21.101)$$

Algunos complejos de cobre se estudian como modelos para sistemas bioinorgánicos (*véase*).

Cobre(I)

Cuproso es el nombre antiguo para el cobre(I). El ion Cu^+ tiene una configuración d^{10} y las sales son diamagnéticas e incoloras excepto en el caso en que el contraión tenga color o cuando las absorciones de transferencia de carga tienen lugar en la región visible, por ejemplo en el Cu_2O rojo.

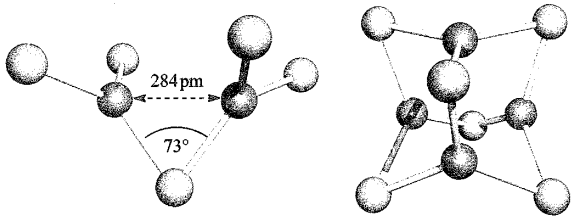


Fig. 21.32 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $[Cu_2Br_5]^{3-}$ en la sal $[Me_4N]^+$ [M. Asplund *et al.* (1985) *Acta Chem. Scand., Ser. A*, vol. 39, p. 47] y (b) $[Cu_4Br_6]^{2-}$ en la sal $[^nPr_4N]^+$ [M. Asplund *et al.* (1984) *Acta Chem. Scand. Ser. A*, vol. 38, p. 725]. En ambos, los centros de Cu(I) están en un entorno trigonal plano y en $[Cu_4Br_6]^{2-}$, los átomos de cobre están en disposición tetraédrica; las distancias Cu···Cu son más largas que en el metal sólido. Código de colores: Cu, marrón; Br, rosa.

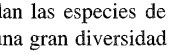
No se conoce el fluoruro de cobre(I); CuCl, CuBr y CuI son sólidos blancos y se preparan por reducción de una sal de Cu(II) en presencia de iones haluro, por ejemplo se forma CuBr al burbujear SO_2 a través de una disolución acuosa de $CuSO_4$ y KBr. El cloruro de cobre(I) tiene la estructura de la blenda de zinc (*véase* Figura 5.18). Las formas γ de CuBr y CuI adoptan la estructura de la blenda de zinc pero se convierten en las formas β (estructura de wurtzita, Figura 5.20) a 660 y 690 K, respectivamente. Los valores de K_{ps} (298 K) para CuCl, CuBr y CuI son 1.72×10^{-7}, 6.27×10^{-9} y 1.27×10^{-12}. El yoduro de cobre(I) precipita cuando se añade cualquier sal de Cu(II) a una disolución de KJ (Ecuación 21.102).

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI + I_2 \qquad (21.102)$$

Los aniones y ligandos presentes en disolución influyen considerablemente en la solubilidad relativa de las especies de Cu(I) y Cu(II). La solubilidad muy baja de CuI es crucial para la Reacción 21.102 que tiene lugar a pesar de que los valores de E° de los pares Cu^{2+}/Cu^+ y I_2/I^- son +0.15 y +0.54 V, respectivamente. Sin embargo, en presencia de 1,2-etanodiamina o tartrato, que forma complejos estables con Cu^{2+}, el I_2 oxida al CuI.

El hidruro de cobre(I) se obtiene por reducción de sales de Cu(II) con H_3PO_2 y cristaliza con la estructura de la wurtzita. Se descompone al tratarlo con ácidos, desprendiendo H_2.

El óxido de cobre(I) rojo puede prepararse por oxidación de Cu (Reacción 21.94), pero se obtiene más fácilmente por reducción de compuestos de Cu(II) en medio alcalino. Cuando se añade disolución de Fehling (Cu^{2+} en disolución alcalina de tartrato de sodio) a un azúcar reductor como la glucosa, precipita Cu_2O; éste es un ensayo cualitativo para azúcares reductores. La estructura en estado sólido del Cu_2O está relacionada con la de la β-cristobalita (SiO_2, Figura 5.19c), pero con el Cu(I) en posiciones lineales y O^{2-} en posiciones tetraédricas. Como el esqueleto del Cu_2O está muy abierto, el cristal está formado por *dos* esqueletos que penetran uno en el otro y la estructura del Cu_2O, *cuprita*, es un prototipo estructural. El óxido de cobre(I) se utiliza como pigmento rojo en cerámica, porcelana vidriada y vidrios; tiene propiedades fungicidas y se añade a ciertas pinturas como agente antiincrustante. Es insoluble en agua, pero se disuelve en NH_3 acuoso para dar $[Cu(NH_3)_2]^+$ incoloro (**21.63**); la disolución absorbe fácilmente O_2 y se vuelve azul, al formarse $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.



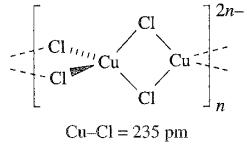
(21.63)

En disoluciones ácidas, Cu_2O se desproporciona (Ecuación 21.103).

$$Cu_2O + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + Cu + H_2O \qquad (21.103)$$

El complejo **21.63** es un ejemplo de entorno lineal para el Cu(I); la geometría más común es la tetraédrica y también se dan las especies de coordinación 3. Los halocomplejos exhiben una gran diversidad estructural y la identidad del catión a menudo resulta crucial para determinar la estructura del anión. Por ejemplo, $[CuCl_2]^-$ (formado al disolver CuCl en HCl concentrado) puede encontrarse como aniones lineales discretos (**21.64**) o como un polímero con centros de Cu(I) tetraédricos (**21.65**). Se ha aislado $[CuCl_3]^{2-}$ trigonal plano, por ejemplo en $[Me_4P]_2[CuCl_3]$, pero la asociación en aniones discretos con puentes de halógeno también es posible, por ejemplo $[Cu_2I_4]^{2-}$ (**21.66**), $[Cu_2Br_5]^{3-}$ (Figura 21.32a) y $[Cu_4Br_6]^{2-}$ (Figura 21.32b). Un puente Cu–Br–Cu *lineal* poco común conecta dos subunidades en el anión de valencia mixta $[Cu_8Br_{15}]^{6-}$ (Figura 21.33). Este ion contiene formalmente un centro de Cu(II) y siete de Cu(I), pero las propiedades estructurales y de espectroscopía ESR así como los cálculos teóricos concuerdan con un enlace deslocalizado. La complejación entre Cu(I) y $[CN]^-$ puede conducir a $[Cu(CN)_2]^-$ (**21.67** polimérico, como en la sal de K^+), $[Cu(CN)_3]^{2-}$ (trigonal plano, **19.2**) o $[Cu(CN)_4]^{3-}$ (tetraédrico).

(21.64)



(21.65)

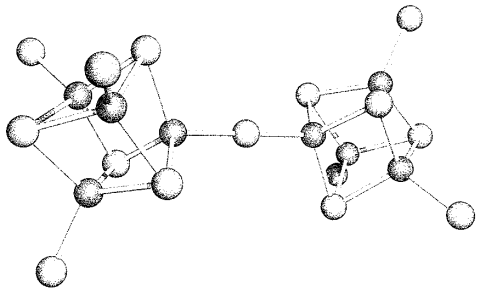
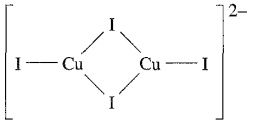
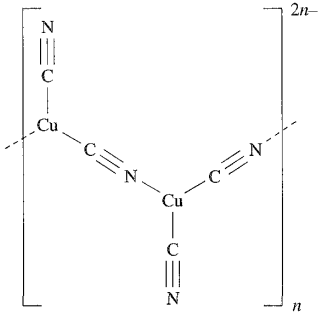


Fig. 21.33 Estructura (difracción de rayos X a 203 K) del ion $[Cu_8Br_{15}]^{6-}$ de valencia mixta en el compuesto $[MePh_3P]_6[Cu_8Br_{15}]$ [G. A. Bowmaker *et al.* (1999) *Inorg. Chem.*, vol. 38, 5476]. Código de colores: Cu, marrón; Br, rosa.



(21.66)



(21.67)

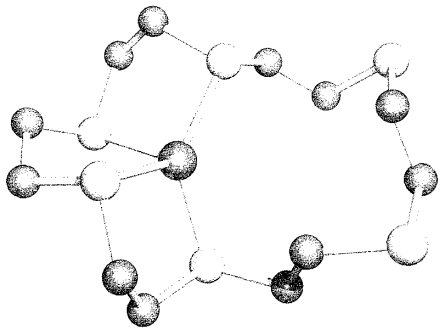


Fig. 21.34 Estructura de $[Cu(\mathbf{21.43})]^+$ (el ligando **21.43** es un macrociclo S_6) determinada por difracción de rayos X para la sal $[BF_4]^-$; el Cu^+ está en un entorno tetraédrico distorsionado [J. R. Hartman *et al.* (1986) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, p. 1202]. Los átomos de hidrógeno se omiten; código de colores: Cu, marrón; S, amarillo; C, gris.

El cobre(I) es un centro metálico blando (Tabla 6.9) y tiene tendencia a interaccionar con átomos dadores blandos como S y P, aunque la formación de complejos con ligandos dadores a través de *O* y *N* está bien documentada. Se conocen muchos complejos con ligandos dadores a través de *S* y la tendencia del azufre a formar puentes conduce a la formación de muchos complejos multinucleares, por ejemplo $[(S_6)Cu(\mu\text{-}S_8)Cu(S_6)]^{4-}$ (Figura 15.11), $[Cu_4(SPh)_6]^{2-}$ (relacionado estructuralmente con $[Cu_4Br_6]^{2-}$, en el que $[SPh]^-$ sustituye los puentes Br^-) y $[\{Cu(S_2O_3)_2\}_n]$ (relacionado estructuralmente con **21.65** en el que los tiosulfatos unidos por *S* sustituyen los puentes Cl^-). Hemos visto varias veces en este capítulo cómo un ligando macrocíclico puede imponer números de coordinación poco comunes a los iones metálicos o, si el anillo es lo suficientemente grande, cómo puede envolver a un ion metálico, por ejemplo en $[Co(\mathbf{21.43})]^{2+}$. En $[Cu(\mathbf{21.43})]^+$ (Figura 21.34), la preferencia del ion Cu^+ a tener coordinación tetraédrica significa que interacciona solo con cuatro de los seis átomos dadores del macrociclo.

Ejercicios de autoevaluación

1. Los complejos de Cu(II) «octaédricos» se describen a menudo con un patrón de coordinación (4 + 2). Sugerir el origen de esta descripción. [*Respuesta véase* estructura **20.5** y discusión]
2. Los valores de log K_n para el desplazamiento de ligandos H_2O en $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ por ligandos NH_3 son 4.2, 3.5, 2.9, 2.1 y −0.52 para n = 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente. El valor para n = 6 no puede medirse en disolución acuosa. Comentar estos datos. [*Respuesta véase* Figura **20.29** y discusión]
3. CuO adopta una estructura de cooperita. Confirmar la estequiometría del compuesto a partir de la celda unidad mostrada en la Figura **21.29b**.

21.13 Grupo 12: zinc

El metal

El zinc no es atacado por el aire o el agua a temperatura ambiente, pero el metal caliente arde en el aire y descompone el vapor formando ZnO. El zinc es mucho más reactivo que el Cu (compárense las Ecuaciones 21.104 y 21.92), desprendiendo H_2 de los ácidos diluidos y los álcalis (Ecuación 21.105). Con ácido sulfúrico concentrado caliente tiene lugar la Reacción 21.106; los productos de las reacciones con HNO_3 dependen de la temperatura y la concentración del ácido. En caliente, el Zn reacciona con todos los halógenos para dar ZnX_2 y se combina con S y P elemental.

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn \qquad E^\circ = -0.76\ V \tag{21.104}$$

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2 \tag{21.105}$$

$$Zn + 2H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O \tag{21.106}$$

El primero (Sc) y último (Zn) miembros de la primera fila del bloque *d* presentan un intervalo de estados de oxidación más restringido que los otros metales y la química del Zn está limitada a

la del Zn(II). El ion $[Zn_2]^{2+}$ (sus análogos son bien conocidos para los metales más pesados del grupo 10) solo se ha establecido en un vidrio diamagnético amarillo obtenido por enfriamiento de una disolución de Zn metálico en $ZnCl_2$ fundido; se desproporciona rápidamente (Ecuación 21.107).

$$[Zn_2]^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Zn \qquad (21.107)$$

Como la configuración electrónica del Zn^{2+} es d^{10}, los compuestos son incoloros y diamagnéticos. No hay EECL asociada con el ion d^{10} y, como muestra la discusión siguiente, no hay una geometría determinada preferida para Zn^{2+}. Hay algunas similitudes con el Mg y muchos compuestos de Zn son isomorfos con sus análogos de Mg.

Zinc(II)

La mejor forma de preparar haluros binarios es por acción de HF, HCl, Br_2 o I_2 sobre Zn caliente; el ZnF_2 también se prepara por descomposición térmica de $Zn(BF_4)_2$. El vapor de los haluros contiene moléculas lineales. El ZnF_2 adopta una estructura de rutilo (Figura 5.21) y tiene energía reticular y punto de fusión elevados. Las pruebas de un carácter covalente importante son evidentes en la estructura y propiedades de $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ y ZnI_2 que poseen redes en capas, tienen puntos de fusión más bajos que el ZnF_2 (Figura 21.35) y son solubles en una variedad de disolventes orgánicos. La solubilidad en agua del ZnF_2 es baja, pero $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ y ZnI_2 son muy solubles. Los usos del $ZnCl_2$ son variados, por ejemplo en algunos materiales ignífugos, conservación de la madera, un astringente, en desodorantes y, combinado con NH_4Cl, como fundente para soldadura.

El hidruro de zinc se prepara por la Reacción 21.108 (o a partir de LiH y $ZnBr_2$) y es un sólido bastante estable a 298 K.

$$ZnI_2 + 2NaH \xrightarrow{THF} ZnH_2 + 2NaI \qquad (21.108)$$

El zinc es de gran importancia comercial y el ZnO (preparado a partir de Zn y O_2) es su compuesto más importante (*véase*). Es un sólido blanco con estructura de wurtzita (Figura 5.20) a 298 K. Se vuelve amarillo al calentar y en esta forma

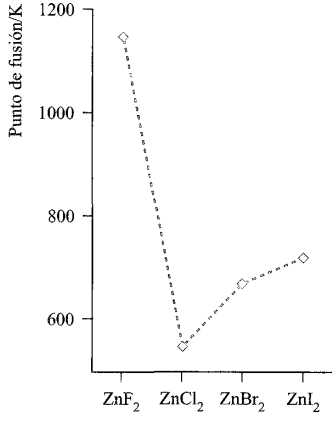
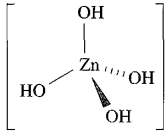


Fig. 21.35 Tendencia en los puntos de fusión de los haluros de zinc.

es un semiconductor debido a la pérdida de oxígeno y la generación de algunos átomos de Zn intersticiales. El óxido de zinc es anfótero, se disuelve en ácidos para dar disoluciones que contienen $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ o derivados de él (algunos aniones se coordinan con el Zn^{2+}), pero la hidrólisis de $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ tiene lugar dando diferentes especies en disolución que resultan de la pérdida de H^+. Con los álcalis, el ZnO forma zincatos como $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (**21.68**). Este ion también se forma cuando se disuelve $Zn(OH)_2$ en álcali acuoso. El hidróxido de zinc es insoluble en agua; hay cinco polimorfos de los cuales el ε-$Zn(OH)_2$ (red de β-cristobalita distorsionada, Figura 5.19c) es la más estable termodinámicamente.



(21.68)

El sulfuro de zinc se encuentra en la naturaleza como los minerales *blenda de zinc* y, pocas veces, *wurtzita*; estos son prototipos estructurales (*véase*). Es un sólido blanco sensible a la luz y, al exponerlo a rayos X o rayos catódicos, es luminiscente o fluorescente y se utiliza en pinturas fluorescentes y pantallas de radar. La adición de Cu al ZnO tiene como resultado una fosforescencia verde después de exponerlo a la luz y, añadiendo diferentes aditivos, se logran otras variaciones de color. La conversión de ZnS en ZnO por tostación con aire es el método comercial para producir el óxido.

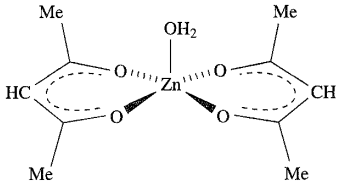
Otros compuestos de Zn(II) disponibles comercialmente son el carbonato, el sulfato y el nitrato. El sulfato es muy soluble en agua; se forman cristales de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ al evaporar las disoluciones de la reacción de Zn, ZnO, $Zn(OH)_2$ o $ZnCO_3$ con H_2SO_4 acuoso. Al calentar, se produce inicialmente la deshidratación seguida de la descomposición (Ecuación 21.109).

$$ZnSO_4 \cdot 7H_2O \xrightarrow[-7H_2O]{520\ K} ZnSO_4 \xrightarrow{1020\ K} ZnO + SO_3 \qquad (21.109)$$

El $ZnCO_3$ insoluble se encuentra como *smithsonita*, pero el mineral suele ser coloreado debido a la presencia, por ejemplo, de Fe(II). El carbonato normalmente se adquiere como la sal básica $ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2 \cdot xH_2O$ y se utiliza en la loción de calamina.

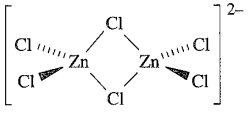
El nitrato de zinc puede obtenerse como uno de los varios hidratos, de los cuales $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ es el más común. El $Zn(NO_3)_2$ anhidro se prepara a partir de Zn y N_2O_4 ya que el calentar los hidratos produce sales hidroxi. Los hexahidratos de $Zn(NO_3)_2$ y $Zn(ClO_4)_2$ contienen $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ octaédrico en estado sólido. Análogamente, se pueden aislar sales que contienen $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ a partir de reacciones llevadas a cabo en NH_3 líquido, por ejemplo $ZnCl_2 \cdot 6NH_3$. Sin embargo, en disolución acuosa $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ existe en equilibrio con $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ tetraédrico. La Ecuación 8.25 mostraba la formación de $[Zn(NH_2)_4]^{2-}$. El acetato de zinc básico $[Zn_4(\mu_4\text{-}O)(\mu\text{-}O_2CMe)_6]$ es isoestructural con su análogo de Be(II) (Figura 11.6), pero se

hidroliza más fácilmente en agua. Otra sal de interés es $Zn(acac)_2 \cdot H_2O$ (**21.69**) en la cual la coordinación del Zn^{2+} es piramidal de base cuadrada.

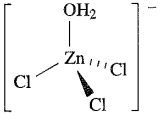


(21.69)

Nuestro estudio de los compuestos de Zn(II) ha introducido complejos que incluyen $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$ y $[Zn(acac)_2(H_2O)]$ y que ilustran la coordinación octaédrica, tetraédrica y piramidal de base cuadrada. Se conocen numerosos complejos de Zn(II) (parte de su interés se debe al desarrollo de modelos para sistemas bioinorgánicos que contienen Zn, *véase*) y los números de coordinación más comunes son de 4 a 6. El Zn(II) está en el límite entre ion duro/blando y forma fácilmente complejos con ligandos que contienen una variedad de átomos dadores, por ejemplo dadores duros *N* y *O* y blandos *S*.



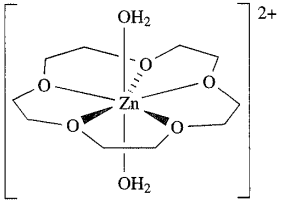
(21.70)



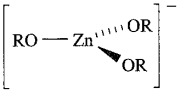
(21.71)

Pueden formarse $[ZnCl_4]^{2-}$ y $[ZnBr_4]^{2-}$ tetraédricos a partir de $ZnCl_2$ y $ZnBr_2$ y se conocen muchas sales; las sales de $[ZnI_4]^{2-}$ se estabilizan con cationes grandes. Los datos cristalográficos para sales $[ZnCl_3]^-$ revelan normalmente la presencia de $[Zn_2Cl_6]^{2-}$ (**21.70**) y, en disolventes de coordinación, hay $[ZnCl_3(solv)]^-$ tetraédrico; sales como $K[ZnCl_3] \cdot H_2O$ contienen $[ZnCl_3(H_2O)]^-$ (**21.71**) en estado sólido. Un panorama similar lo tenemos en las sales $[ZnBr_3]^-$ y $[ZnI_3]^-$; tanto $[Zn_2Br_6]^{2-}$ como $[Zn_2I_6]^{2-}$ se han confirmado en estado sólido.

La estructura de $Zn(CN)_2$ es una red de *anticuprita* (relacionada con la *cuprita*, Sección 21.12 de la misma forma que *fluorita* y *antifluorita*, Sección 5.11) con grupos $[CN]^-$ puente entre centros de Zn(II) tetraédricos. En comparación, $[Zn(CN)_4]^{2-}$ existe como iones tetraédricos discretos, y también $[Zn(N_3)_4]^{2-}$ y $[Zn(NCS\text{-}N)_4]^{2-}$. De la misma manera que es posible aislar $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ y $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, también se conocen pares de complejos tetraédricos $[ZnL_2]^{2+}$ y octaédricos $[ZnL_3]^{2+}$ (L = en, bpy, phen).



(21.72)



(21.73)

Los ejemplos de números de coordinación elevados para Zn^{2+} son raros pero incluyen $[Zn(15\text{-corona-}5)(H_2O)_2]^{2+}$ (**21.72**), bipiramidal pentagonal y $[Zn(NO_3)_4]^{2-}$, dodecaédrico (similar estructuralmente a $[Co(NO_3)_4]^{2-}$, Figura 21.26c).

Utilizando un ligando arilóxido, impedido estéricamente, se puede aislar un complejo de Zn(II) con coordinación 3 (trigonal plano), estructura **21.73**.

Ejercicios de autoevaluación

1. Explicar por qué los compuestos de Zn(II) son diamagnéticos independientemente del entorno de coordinación del ion Zn^{2+}. [*Respuesta* d^{10} y *véanse* Figuras 20.8 y 20.10]

2. ¿Es de esperar que Zn^{2+} forme complejos octaédricos estables con ligandos π aceptores? Razonar la respuesta. [*Respuesta véase* el final de la Sección 20.4]

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- isopolianión
- polioxometalato
- homopolianión
- heteropolianión

Bibliografía adicional

Véase también la bibliografía adicional para los Capítulos 19 y 20.

F. A. Cotton (2000) *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, p. 1961 – «Una perspectiva milenaria de la química de los metales de transición».

F. A. Cotton, G. Wilkinson, M. Bochmann and C. Murillo (1999) *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th edn, Wiley Interscience, New York – Una de las mejores descripciones detalladas de la química de los metales del bloque *d*.

J. Emsley (1998) *The Elements*, 3rd edn, Oxford University Press, Oxford – Una inestimable fuente de datos para los elementos.

N. N. Greenwood and A. Earnshaw (1997) *Chemistry of the Elements*, 2nd edn, Butterworth-Heinemann, Oxford – Una descripción muy buena que incluye aspectos históricos, tecnológicos y estructurales; los metales de cada tríada se tratan juntos.

R. B. King (ed.) (1994) *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester – Contiene un artículo sobre la química inorgánica y de coordinación de cada metal con numerosas citas bibliográficas.

J. McCleverty (1999) *Chemistry of the First-row Transition Metals*, Oxford University Press, Oxford – Texto de introducción que trata de los metales Ti a Cu.

M. T. Pope (1994) «Polioxoaniones» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 6. p. 3361.

J. Silver (ed.) (1993) *Chemistry of Iron*, Blackie, London – Una serie de artículos que cubren diferentes facetas de la química del hierro.

A. F. Wells (1984) *Structural Inorganic Chemistry*, 5th, edn, Clarendon Press, Oxford – Excelente fuente de información estructural detallada, en particular de compuestos binarios.

Problemas

21.1 Escribir, por orden, la primera fila de los elementos del bloque *d* y dar la configuración electrónica de valencia de cada metal y de su ion M^{2+}.

21.2 Comentar la variación en los estados de oxidación de los metales de la primera fila. ¿Por qué Sc y Zn no se clasifican como *metales de transición*?

21.3 En el complejo $[Ti(BH_4)_3(MeOCH_2CH_2OMe)]$, el centro de Ti(III) tiene coordinación 8. Sugerir modos de coordinación para los ligandos.

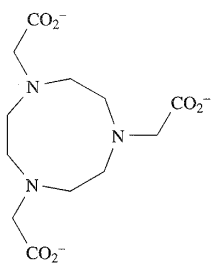
21.4 Comentar cada una de las siguientes observaciones. (a) Li_2TiO_3 forma una serie continua de disoluciones sólidas con MgO. (b) Cuando se calienta $TiCl_3$ con NaOH acuoso concentrado, se desprende H_2.

21.5 Una disolución acidificada de vanadato amónico 0.1000 mol L^{-1} (25.00 cm^3) se redujo con SO_2 y, después de eliminar el exceso de reductor por ebullición, la disolución azul resultante se vio que requería la adición de 25.00 cm^3 de $KMnO_4$ 0.0200 mol L^{-1} para dar un color rosa a la disolución. Se agitaron otros 25.00 cm^3 de la disolución de vanadato con amalgama de Zn y a continuación se echó inmediatamente sobre un exceso de la disolución de vanadato amónico; en la valoración de la disolución resultante con la disolución de $KMnO_4$, se necesitaron 74.5 cm^3 de éste. Deducir qué ha ocurrido en estos experimentos.

21.6 Dar ecuaciones para describir lo que ocurre cuando se calienta el VBr_3.

21.7 El momento magnético de $[NH_4]V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ es 2.8 μ_B y el espectro electrónico de una disolución acuosa contiene absorciones a 17 800, 25 700 y 34 500 cm^{-1}. Explicar estas observaciones.

21.8 Sugerir la fórmula y la estructura del complejo mononuclear formado entre Cr^{3+} y el ligando **21.74**. Comentar la posible isomería.



(21.74)

21.9 Utilizar los datos del Apéndice 11 para predecir cualitativamente el resultado del siguiente experimento a 298 K: se disuelve Cr en un exceso de $HClO_4$ molar y se agita la disolución en el aire.

21.10 La Figura 21.36 muestra el cambio en la concentración de $[MnO_4]^-$ con el tiempo durante una reacción con iones oxalato acidificados. (a) Sugerir un método para seguir la reacción. (b) Explicar la forma de la curva.

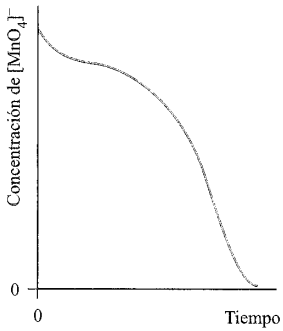


Fig. 21.36 Figura para el Problema 21.10.

21.11 Comentar los modos de enlace de los ligandos en los complejos de Mn(II) citados al final de la Sección 21.8, prestando atención a cualquier limitación conformacional.

21.12 ¿Cómo se podría (a) distinguir entre las formulaciones $Cu^{II}Fe^{II}S_2$ y $Cu^{I}Fe^{III}S_2$ para el mineral *calcopirita*, (b) demostrar que Fe^{3+} es un catión duro y (c) demostrar que el compuesto azul que precipita cuando se reduce con $[CN]^-$ una disolución de $[MnO_4]^-$ en KOH acuoso concentrado, contiene Mn(V)?

21.13 Dar ecuaciones para las siguientes reacciones: (a) Fe con Cl_2 en caliente; (b) Fe con I_2 en caliente; (c) $FeSO_4$ sólido con H_2SO_4 concentrado; (d) Fe^{3+} acuoso con $[SCN]^-$; (e) Fe^{3+} acuoso con $K_2C_2O_4$; (f) FeO con H_2SO_4 diluido; (g) $FeSO_4$ acuoso y NaOH.

21.14 Decir cómo podría intentarse (a) estimar la energía de estabilización del campo cristalino del FeF_2 y (b) determinar la constante de estabilidad global de $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ en disolución acuosa dado que la constante de formación global para $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ es 10^5 y:

$$Co^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}(aq) \qquad E^\circ = +1.92 \text{ V}$$

$$[Co(NH_3)_6]^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}(aq)$$

$$E^\circ = +0.11 \text{ V}$$

21.15 Sugerir por qué Co_3O_4 adopta una estructura de espinela normal y no inversa.

21.16 Explicar las siguientes observaciones. (a) El complejo $[Co(en)_2Cl_2]_2[CoCl_4]$ tiene un momento magnético a temperatura ambiente de 3.71 μ_{ef}. (b) El momento magnético a temperatura ambiente de $[CoI_4]^{2-}$ (por ejemplo, 5.01 μ_B para la sal $[Et_4N]^+$) es mayor que el de las sales de $[CoCl_4]^{2-}$.

21.17 (a) Cuando se añade $[CN]^-$ a iones Ni^{2+} acuosos se forma un precipitado verde; si se añade exceso de KCN, el precipitado se disuelve para dar una disolución amarilla y, a concentraciones elevadas de $[CN]^-$, la disolución se vuelve roja. Sugerir una explicación para estas observaciones. (b) Si el compuesto amarillo del apartado (a) se aísla y se hace reaccionar con Na en NH_3 líquido, puede aislarse un producto rojo, sensible al aire, diamagnético. Sugerir su identidad.

21.18 El tratamiento de una disolución acuosa de $NiCl_2$ con $H_2NCHPhCHPhNH_2$ da un complejo azul ($\mu_{ef} = 3.30$ μ_B) que pierde H_2O al calentarlo formando un compuesto amarillo, diamagnético. Sugerir una explicación para estas observaciones y comentar la posible isomería de la especie amarilla.

21.19 Dar ecuaciones para las reacciones siguientes: (a) NaOH acuoso con $CuSO_4$; (b) CuO con Cu en HCl concentrado a reflujo; (c) Cu con HNO_3 concentrado; (d) adición de NH_3 acuoso a un precipitado de $Cu(OH)_2$; (e) $ZnSO_4$ con NaOH acuoso seguido de la adición de un exceso de NaOH; (f) ZnS con HCl diluido.

21.20 (a) Comparar la estructura en estado sólido de $[M(Hdmg)_2]$ para M = Ni y Cu y comentar el hecho de que $[Cu(Hdmg)_2]$ es más soluble en agua que $[Ni(Hdmg)_2]$. (b) Sugerir los rasgos estructurales probables para $[Pd(Hdmg)_2]$.

21.21 El cloruro de cobre(II) no se reduce completamente con SO_2 en disolución de HCl concentrado. Sugerir una explicación para esta observación y plantear cómo se podría establecer si la explicación es correcta.

21.22 Cuando los ligandos no controlan estéricamente la geometría de coordinación, ¿prefieren los complejos de coordinación 4 de (a) Pd(II), (b) Cu(I) y (c) Zn(II) ser plano- cuadrados o tetraédricos? Explicar la respuesta. En ausencia de datos cristalográficos ¿cómo podría distinguirse entre una estructura plano-cuadrada o tetraédrica para un complejo de Ni(II)?

21.23 Escribir fórmulas para los siguientes iones: (a) manganato(VII); (b) manganato(VI); (c) dicromato(VI); (d) vanadilo; (e) vanadato (*orto* y *meta*); (f) hexacianoferrato(III). Dar un nombre alternativo para el manganato(VII).

21.24 Dar una breve explicación sobre la variación de propiedades de los óxidos binarios de los metales de la primera fila del bloque *d* al pasar de Sc a Zn.

21.25 Dar una descripción general de la formación de halocomplejos del tipo $[MX_n]^{m-}$ por los iones metálicos de la primera fila del bloque *d*, señalando especialmente si hay iones discretos en estado sólido.

21.26 Cuando el oxalato de hierro(II) (oxalato = ox^{2-}) se trata con H_2O_2, H_2ox y K_2ox, se forma un compuesto X verde. X reacciona con NaOH acuoso para dar Fe_2O_3 hidratado y se descompone con la luz con producción de oxalato de hierro(II), K_2ox y CO_2. El análisis de X muestra que contiene 11.4% Fe y 53.7% ox^{2-}. Deducir la fórmula de X y escribir ecuaciones para su reacción con álcali y su descomposición fotoquímica. Establecer, dando razones, si sería de esperar que X presentase isomería óptica.

21.27 El dimetil sulfóxido (DMSO) reacciona con perclorato de cobalto(II) en EtOH para dar un compuesto A rosa que es un electrolito 1 : 2 y tiene un momento magnético de 4.9 μ_B. El cloruro de cobalto(II) también reacciona con DMSO, pero en este caso el producto azul oscuro, B, es un electrolito 1 : 1 y el momento magnético de B es 4.6 μ_B por centro de Co. Sugerir la fórmula y la estructura de A y B.

21.28 Cuando se hace pasar H_2S por una disolución de sulfato de cobre(II) acidificada con H_2SO_4, precipita sulfuro de cobre(II). Cuando se calienta H_2SO_4 concentrado con Cu metálico, el principal producto de azufre es el SO_2 pero también se forma un residuo de sulfuro de cobre(II). Explicar estas reacciones.

Problemas generales

21.29 (a) Escribir una ecuación que represente la descarga de una célula electrolítica alcalina que contiene un ánodo de Zn y un cátodo de $BaFeO_4$.
(b) La primera banda de transferencia de carga para $[MnO_4]^-$ ocurre a 18 320 cm^{-1} y para $[MnO_4]^{2-}$ a 22 940 cm^{-1}. Explicar el origen de estas absorciones y comentar la tendencia de la energía relativa al pasar de $[MnO_4]^{2-}$ a $[MnO_4]^-$.
(c) Explicar por qué FeS_2 adopta una estructura de NaCl y no una en la cual la relación Fe : S sea 1 : 2.

21.30 (a) El valor de μ_{ef} para $[CoF_6]^{3-}$ es 5.63 μ_B. Explicar por qué este valor no está de acuerdo con el valor de μ calculado a partir de la fórmula de solo contribución de espín.
(b) Utilizando un enfoque OM sencillo, razonar por qué la oxidación de un electrón del ligando puente en $[(CN)_5CoOOCo(CN)_5]^{6-}$ conduce a un acortamiento del enlace O–O.
(c) ¿De cuáles de los siguientes iones complejos podría esperarse que las sales se formasen como racematos:

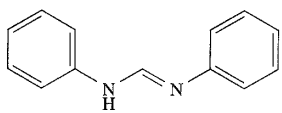
$[Ni(acac)_3]^-$, $[CoCl_3(NCMe)]^-$, *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$, *trans*-$[Cr(en)_2Cl_2]^+$?

21.31 (a) El espectro electrónico de $[Ni(DMSO)_6]^{2+}$ (DMSO = Me_2SO) presenta tres absorciones a 7728, 12 970 y 24 038 cm^{-1}. Asignar dichas absorciones.

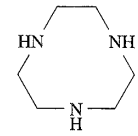
(b) CuF_2 tiene una estructura de rutilo distorsionada (cuatro Cu–F = 193 pm y dos Cu–F = 227 pm por centro de Cu); $[CuF_6]^{2-}$ y $[NiF_3]^{3-}$ son iones octaédricos distorsionados. Explicar el origen de estas distorsiones.

(c) La disolución de vanadio metal en HBr acuoso conduce a un complejo «$VBr_3 \cdot 6H_2O$». Los datos de difracción de rayos X revelan que el compuesto contiene un catión complejo con un centro de simetría. Sugerir la fórmula del compuesto y la estructura del catión.

21.32 El complejo $[V_2L_4]$, donde HL es difenilformamidina, es diamagnético. Cada ligando L^- actúa como un dador a través de *N,N'* puente de manera que el complejo es estructuralmente similar a los complejos del tipo $[Cr_2(O_2CR)_4]$. (a) Describir un esquema de enlace para el núcleo $[V_2]^{4+}$ y obtener el orden de enlace formal metal-metal en $[V_2L_4]$. (b) La reacción de $[V_2L_4]$ con KC_8 en THF tiene como resultado la formación de $K(THF)_3[V_2L_4]$. ¿Qué papel desempeña el KC_8 en esta reacción? (c) ¿Es de esperar que la longitud de enlace V–V aumente o disminuya al pasar de $[V_2L_4]$ a $K(THF)_3[V_2L_4]$? Razonar la respuesta.

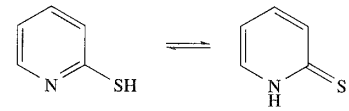


21.33 (a) El ligando 1,4,7-triazaciclononano, L, forma los complejos de níquel $[NiL_2]_2[S_2O_6]_3 \cdot 7H_2O$ y $[NiL_2][NO_3]Cl \cdot H_2O$. Los datos de difracción de rayos X para estos complejos revelan que en el catión de $[NiL_2][NO_3]Cl \cdot H_2O$, las longitudes de enlace Ni–N están en el rango 209-212 pm, mientras que en $[NiL_2]_2[S_2O_6]_3 \cdot 7H_2O$ dos enlaces Ni–N (*trans* entre sí) tienen una longitud de 211 pm y los restantes enlaces Ni–N están en el rango 196-199 pm. Razonar estos datos.



(b) Sugerir por qué algunos datos sobre las propiedades de $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ de bajo espín establecen que sus sales poseen momentos magnéticos muy bajos.

(c) El ligando HL puede representarse de la manera siguiente:



¿Cuál es el término que se les da a estas formas de HL? La base conjugada de HL forma los complejos *mer*-$[VL_3]^-$ y $[V(Me_2NCH_2CH_2NMe_2)L_2]$. Dibujar la estructura de *mer*-$[VL_3]^-$ y las estructuras de los posibles isómeros de $[V(Me_2NCH_2CH_2NMe_2)L_2]$.

Capítulo 22

Química de los metales del bloque *d*: metales de la segunda y tercera fila

TEMAS

- Abundancia, extracción y usos
- Propiedades físicas
- Química inorgánica

1-2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13-18
bloque *s*											bloque *p*
	Sc	Ti	V	Cr	Mb	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	

22.1 Introducción

El Capítulo 21 trataba de la química descriptiva de los metales de la primera fila del boque *d* y, en este capítulo, continúa el tema centrándonos en los metales de la segunda y tercera fila (los *metales más pesados*). Las razones para estudiar los metales más ligeros y más pesados por separado, se dieron en la Sección 21.1.

El lantano, La, suele incluirse con los lantánidos (*véase*) aunque, en sentido estricto, el La es un metal del grupo 3. Por la analogía química del La con los elementos Ce–Lu, se tratan juntos en el Capítulo 24; en este capítulo solo mencionaremos la abundancia del La.

22.2 Abundancia, extracción y usos

La Figura 22.1 muestra la abundancia relativa de los metales de la segunda y tercera fila del bloque *d*. Comparada con la de los metales de la primera fila (Figura 21.1), la abundancia de algunos de los metales más pesados es muy baja, por ejemplo Os, 1×10^{-4} ppm e Ir, 6×10^{-6} ppm; el Tc no se encuentra en la naturaleza. *Itrio* y *lantano* son similares a los lantánidos y se encuentra con ellos en la naturaleza. Las principales menas de itrio y lantano son la *monacita* (un fosfato metálico mixto, (Ce,La,Nd,Pr,Th,Y...)PO_4) y la *bastnasita* [(Ce,La,Y...)CO_3F]; su composición varía, por ejemplo un mineral «rico en itrio» podría contener $\leqslant 1\%$ Y, uno «rico en lantano» hasta el 35% La. La extracción del itrio supone la conversión en YF_3 o YCl_3 seguida de reducción con Ca o K, respectivamente; la separación de los metales lantánidos se describe en la Sección 24.5. El itrio se utiliza en la fabricación de materiales fosforescentes para tubos de imagen (como Y_2O_3 e YVO_4) y aleaciones resistentes a la corrosión y en la formación de granates de itrio para filtros de microondas y piedras preciosas sintéticas (granates de itrio y aluminio, YAG, $Al_5Y_3O_{12}$).

El *circonio* es el siguiente metal del bloque *d* más abundante en la corteza terrestre después de Fe, Ti y Mn y está presente en una cantidad bastante grande en las muestras de rocas lunares recogidas en las misiones del Apolo. Circonio y *hafnio* se encuentran juntos en la naturaleza y son difíciles de separar; Hf es más raro que Zr, 5.3 y 190 ppm, respectivamente, de la corteza terrestre. Las principales menas son *badeleyita* (ZrO_2), *circón* [(Zr,Hf)SiO_4, $<2\%$ Hf] y *alvita* ((Zr,Hf)$SiO_4 \cdot xH_2O$, $<2\%$ Hf). La extracción del Zr implica la reducción de ZrO_2 con Ca o la conversión de ZrO_2 en K_2ZrF_6 (por tratamiento con K_2SiF_6) seguido de reducción. Ambos, Zr y Hf, pueden producirse a partir del circón por la Secuencia de reacción 22.1. La mezcla de metales obtenida de esta manera se utiliza para aumenta la resistencia del acero.

$$MO_2 \xrightarrow{CCl_4,\ 770\ K} MCl_4 \xrightarrow{Mg\ en\ Ar,\ 1420\ K} M \qquad (M = Zr \text{ o } Hf) \qquad (22.1)$$

El circonio tiene una elevada resistencia a la corrosión y una baja sección eficaz para la captura de neutrones (*véase*) y se utiliza en el revestimiento de las barras de combustible en reactores nucleares enfriados con agua. Para esta aplicación, el Zr debe estar libre de Hf, que es un buen absorbente de neutrones. El principal uso del Hf puro es en las barras de control de los reactores nucleares. Los compuestos de circonio y hafnio poseen energías de red y solubilidades similares y

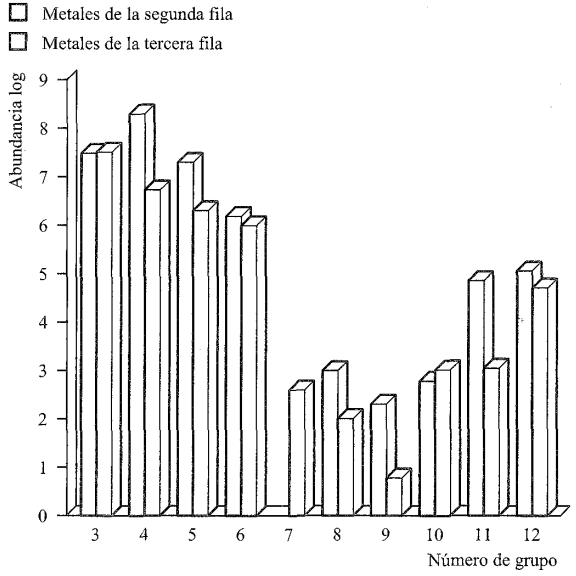


Fig. 22.1 Abundancia relativa de los metales de la segunda y tercera fila del bloque *d* en la corteza terrestre. Los datos se representan en escala logarítmica y las unidades de abundancia son partes por 10^9. El tecnecio (grupo 7) no se encuentra en la naturaleza.

sus complejos tienen una estabilidad similar; esto significa que las técnicas de separación (por ejemplo, intercambio iónico, extracción con disolventes) presentan los mismos problemas que las de los lantánidos. Pueden obtenerse metales muy puros utilizando la fusión por zonas (*véase* [illegible]) o por descomposición térmica de los yoduros sobre un filamento del metal caliente. Los compuestos de circonio tienen una variedad de aplicaciones catalíticas. Los usos del ZrO_2 se describen en la Sección 22.5; en el Cuadro 14.5, se destacaron las aplicaciones de los nitruros de Hf y Zr.

Niobio (conocido antes como *columbio*) y *tántalo* se encuentran juntos en el mineral *columbita* $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$; cuando está enriquecido en Nb se llama *niobita* y cuando está enriquecido en Ta se llama *tantalita*. La fusión de la mena con álcali da poli-niobatos y tantalatos y el tratamiento adicional con ácido diluido da Nb_2O_5 y Ta_2O_5. Un método de separación utiliza el carácter más básico del Ta: a una concentración controlada de HF y KF en disolución acuosa, los óxidos se convierten en $K_2[NbOF_5]$ y $K_2[TaF_7]$; el primero es más soluble en agua que el último. La técnica de separación moderna consiste en la extracción fraccionada de una disolución acuosa de HF con metil isobutil cetona. El niobio se utiliza en la fabricación de aceros resistentes y superaleaciones que tienen aplicación en la industria aeroespacial, por ejemplo en armazones diseñados para el programa espacial Géminis. Los imanes superconductores (por ejemplo en el equipamiento para RMI, *véase* [illegible]) contienen conductores multipolares metálicos de NbTi. El tántalo tiene un punto de fusión muy elevado (pf 3290 K) y es extraordinariamente resistente a la corrosión por el aire y el agua; se utiliza en aleaciones resistentes a la corrosión, por ejemplo para materiales de construcción en la industria química. La falta de reactividad del metal lo hace adecuado para su uso en aparatos ortopédicos incluidas prótesis. El tántalo tiene una amplia aplicación en la fabricación de componentes electrónicos, en especial condensadores utilizados en teléfonos móviles y ordenadores personales.

El símbolo W del wolframio viene del nombre en alemán, *wolfram*. Aunque los compuestos de *molibdeno* y *wolframio* son normalmente isomorfos, los elementos se encuentran por separado. La principal mena de Mo es la *molibdenita* (MoS_2) y el metal se extrae según la Secuencia de reacción 22.2. El wolframio se encuentra en la *wolframita* $[(Fe,Mn)WO_4]$ y la *scheelita* ($CaWO_4$); el Esquema 22.3 muestra procesos típicos de extracción.

$$MoS_2 \xrightarrow{\Delta\,(870\text{ K})\text{ en aire}} MoO_3 \xrightarrow{H_2,\ 870\text{ K}} Mo \qquad (22.2)$$

$$\left.\begin{array}{l} (Fe,Mn)WO_4 \xrightarrow{Na_2CO_3,\ \text{fusión}} (Fe,Mn)_2O_3 + Na_2WO_4 \\ Na_2WO_4 \xrightarrow{HCl} WO_3 \xrightarrow{H_2,\ 870\text{ K}} W \end{array}\right\} \qquad (22.3)$$

El molibdeno es muy duro y tiene un punto de fusión elevado (pf 2896 K) y el wolframio tiene el punto de fusión más elevado (3695 K) de todos los metales (Tabla 5.2). Ambos metales se utilizan en la fabricación de aceros endurecidos (para lo cual puede reducirse directamente la wolframita con Al); los carburos de wolframio se utilizan mucho en herramientas para cortar y en abrasivos. Un uso importante del W metal es en filamentos de bombillas eléctricas. El molibdeno tiene un papel esencial en los sistemas biológicos (*véase* [illegible]).

El *tecnecio* es un elemento artificial, disponible como ^{99}Tc (un emisor de partículas β, $t_{\frac{1}{2}} = 2.13 \times 10^5$ años) que se aísla de los residuos de productos de fisión por oxidación a $[TcO_4]^-$. La se-

APLICACIONES

Cuadro 22.1 Catalizadores medioambientales

Los metales del grupo del platino, Rh, Pd y Pt, desempeñan un papel esencial al mantener del medio ambiente libre de los contaminantes emitidos por los tubos de escape de los vehículos. Están presentes en convertidores catalíticos (que se verán con detalle en la **Sección 26.7**) donde catalizan la conversión de los residuos de hidrocarburos, CO y NO_x (*véase* **Cuadro 14.8**) en CO_2, H_2O y N_2. El ritmo de crecimiento en la fabricación de catalizadores medioambientales por compañías como Johnson Matthey en el Reino Unido está motivado por las medidas legislativas para el control de las emisiones de tubos de escape. La normativa implantada en EEUU y Europa ya ha tenido un gran impacto en los niveles de emisiones y ha mejorado la calidad del aire en las ciudades. Estas medidas se están extendiendo por todo el mundo: India y China recientemente han adoptado medidas legislativas.

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 22.2 Tratamiento de los residuos de cianuro

Los ciudadanos fueron conscientes de la toxicidad del $[CN]^-$ a principios del 2000 cuando un enorme vertido de cianuro (originado por los procesos de extracción del oro en la mina Aurul en Baia Mare, Rumania) llegó al río Danubio y los ríos cercanos de Europa del este, devastando las reservas piscícolas y otras formas de vida fluvial.

La elevada toxicidad del $[CN]^-$ hace que sea esencial tratar los residuos producidos por la industria que contengan cianuro. Se utilizan varios métodos. Para disoluciones diluidas de cianuro, es común la destrucción con disolución de hipoclorito:

$$[CN]^- + [OCl]^- + H_2O \rightarrow ClCN + 2[OH]^-$$

$$ClCN + 2[OH]^- \rightarrow Cl^- + [OCN]^- + H_2O \quad \text{(a pH} > 11\text{)}$$

$$[OCN]^- + 2H_2O \rightarrow [NH_4]^+ + [CO_3]^{2-} \quad \text{(a pH} < 7\text{)}$$

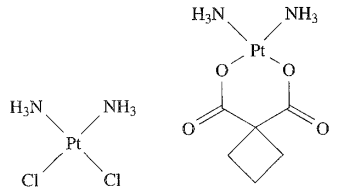
La operación debe ser modificada después para tener en cuenta las grandes cantidades de Cl^- producidas. Un método alternativo es la oxidación con H_2O_2:

$$[CN]^- + H_2O_2 \rightarrow [OCN]^- + H_2O$$

Métodos más antiguos como la formación de $[SCN]^-$ o la complejación para dar $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ya no son populares.

paración utiliza métodos de extracción con disolventes e intercambio iónico. El ion $[TcO_4]^-$ es el precursor común en la química del tecnecio; el metal puede obtenerse por reducción con H_2 de $[NH_4][TcO_4]$ a temperatura elevada. El principal uso de los compuestos de Tc es en medicina nuclear donde son importantes agentes de contraste para imagen (*véanse* [illegible] y [illegible]). El *renio* es raro y se encuentra en pequeñas cantidades en las menas de Mo; durante la tostación (primera etapa de la Ecuación 22.2), se forma Re_2O_7 volátil que se deposita en los polvos de la salida de humos. Se disuelve en agua y precipita como $KReO_4$. Los dos principales usos del Re son los catalizadores del reformado del petróleo y como componente de superaleaciones de alta temperatura. Dichas aleaciones se utilizan, por ejemplo, en elementos de calefacción, termopares y filamentos para equipamiento de flashes fotográficos y espectrómetros de masas.

Los *metales del grupo del platino* (Ru, Os, Rh, Ir, Pd y Pt) son poco comunes (Figura 22.1) y caros y se encuentran juntos ya sea en estado nativo o en menas de sulfuro de Cu y Ni. Tres lugares con depósitos de minerales en la antigua Unión Soviética, Canadá y Sudáfrica tienen las reservas mundiales. La principal fuente de *rutenio* proviene de los residuos del refinado del níquel, por ejemplo de la *pentlandita* (Fe,Ni)S. *Osmio* e *iridio* se encuentran en el *osmiridio*, una aleación nativa de composición variable: 15-40% osmio y 80-50% iridio. El *rodio* se encuentra en las menas de *platino nativo* y de *pirrotita* ($Fe_{1-n}S$, n = 0-0.2, a menudo con $\leqslant$5% Ni); el platino nativo es de composición variable pero puede contener hasta el 86% de Pt, siendo otros constituyentes Fe, Ir, Os, Au, Rh, Pd y Cu. La mena es una importante fuente de *paladio* que es también un subproducto del refinado de Cu y Zn. Además de obtenerse en estado nativo, el *platino* se extrae de la *esperrilita* ($PtAs_2$). Los métodos de extracción y separación para los seis metales están interconectados, utilizándose métodos de extracción con disolventes y de intercambio iónico.† Los metales son importantes catalizadores heterogéneos, por ejemplo Pd para hidrogenación y deshidrogenación, Pt para la oxidación del NH_3 y el reformado de hidrocarburos y Rh y Pt para convertidores catalíticos (*véase* [illegible]). Los usos de Ru y Rh incluyen las aleaciones con Pt y Pd para aumentar su dureza en la utilización, por ejemplo para la fabricación de componentes eléctricos (electrodos y termopares) y crisoles de laboratorio. Osmio e iridio tienen pocos usos comerciales; se emplean de manera limitada como agentes de aleación; se utiliza una aleación de IrOs en puntas para plumas estilográficas. El paladio se utiliza ampliamente en la industria electrónica (en circuitos impresos y condensadores cerámicos multicapa); la capacidad del Pd para absorber grandes cantidades de H_2 (*véase* [illegible]) conduce a su aplicación en la purificación industrial del H_2. El platino es especialmente inerte; los electrodos‡ de Pt tienen aplicaciones en el laboratorio (por ejemplo, el electrodo estándar de hidrógeno y el de pH) y el metal se utiliza ampliamente en cables eléctricos, termopares y joyería. Compuestos de platino como el *cisplatino* (**22.1**) y el *carboplatino* (**22.2**) son fármacos antitumorales y los estudiaremos más adelante en el [illegible].



(22.1) (22.2)

Plata y *oro* se encuentran en estado nativo y en menas de sulfuro, arseniuro y telururo, por ejemplo *argentita* (Ag_2S) y *silvanita* [(Ag, Au)Te_2]. La plata se obtiene normalmente a partir de los residuos del refinado de Cu, Ni o Pb y, como el Au, puede extraerse de todas sus menas por la Reacción 22.4, en la que el complejo ciano se reduce al metal con Zn.§

$$4M + 8[CN]^- + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4[M(CN)_2]^- + 4[OH]^- \quad (M = Ag, Au) \qquad (22.4)$$

† Para una discusión adicional, *véase*: N. N. Greenwood and Earnshaw (1997) *Chemistry of the Elements*, 2nd edn, Butterworth-Heinemann, Oxford, p. 1147.

‡ Los microelectrodos son una innovación relativamente reciente, *véase*: G. Denuault (1996) *Chemistry & Industry*, p. 678.

§ Extracción de oro, *véase*: J. Barrett and M. Hughes (1997) *Chemistry in Britain*, vol. 33, issue 6, p. 23 – «Una oportunidad de oro».

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 2.3 Mercurio: un metal líquido muy tóxico

El bajo punto de fusión (234 K) del Hg lo hace un metal único. Su elevado coeficiente de expansión térmica hace que sea un líquido adecuado para su uso en termómetros y se utiliza ampliamente en barómetros, bombas de difusión y en interruptores de Hg en aparatos eléctricos. Un uso más antiguo era en espejos. Algunos otros metales se disuelven en mercurio para dar *amalgamas*; sus aplicaciones son variadas, por ejemplo:

- la amalgama Cd/Hg es un componente de la célula de Weston (*véase* **Ecuación 22.5**);
- la amalgama Na/Hg es una fuente apropiada de Na como agente reductor;
- la amalgama de plata (≈50% Hg, 35% Ag, 13% Sn, 2% Cu en peso) se utiliza para empastes de plata en odontología.

A pesar de estos usos, el Hg representa un grave riesgo para la salud y también sus compuestos (por ejemplo, Me_2Hg). El mercurio tiene una entalpía de vaporización baja (59 kJ mol^{-1}) e incluso por debajo de su punto de ebullición (630 K), su volatilidad es elevada; a 293 K, una gota de Hg líquido se vaporiza a un ritmo de 5.8 μg h^{-1} cm^{-2} y en su punto de saturación, el aire de los alrededores contiene 13 mg m^{-3}, nivel que está muy por encima de los límites seguros. De manera similar, las amalgamas son una fuente de vapor de Hg y las de los empastes de los dientes liberan vapor tóxico directamente al organismo; la investigación ha demostrado que el cepillado de dientes y el masticar aumentan el proceso de vaporización. La toxicidad en la actualidad está bien comprobada y en algunos países se han tomado medidas para la supresión del uso de Hg en empastes.

Después de introducirse en el organismo como Hg vapor, el metal se acumula en los riñones, cerebro y testículos. Se convierte en Hg(II) y se coordina rápidamente con grupos dadores tiol (RSH) presentes en las proteínas; el resultado final del envenenamiento con mercurio es un grave daño al sistema nervioso central. Una de las razones por las que la toxicidad es tan elevada es que su tiempo de retención en los tejidos es especialmente largo, ≈65 días en los riñones. A los efectos del envenenamiento con Hg se refirió Lewis Carroll en *Alicia en el país de las maravillas*: la ocupación del Sombrerero loco le hizo estar en contacto frecuente con $Hg(NO_3)_2$ que se utilizaba en la fabricación de sombreros de fieltro.

Bibliografía adicional

M. J. Vimy (1995) *Chemistry & Industry*, p. 14– «Dientes tóxicos: el envenenamiento crónico por mercurio en el hombre moderno».

L. Magos (1988) «Mercurio» en *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*, eds H. G. Seiler, H. Sigel and A. Sigel, Dekker, New York, p. 419.

M. B. Blayney, J. S. Winn and D. W. Nierenberg (1997) *Chemical & Engineering News*, vol. 75, May 12 issue, p. 7–«Manejo de dimetilmercurio».

N. J. Langford and R. E. Ferner (1999) *Journal of Human Hypertension*, vol. 13, p. 651–«Toxicidad del mercurio».

El oro en estado nativo contiene normalmente 85-95% de Au con Ag como segundo constituyente. La plata se utiliza en aleaciones para soldadura, baterías de alto rendimiento, equipamiento eléctrico y circuitos impresos; las sales de plata se emplean mucho en la industria fotográfica (*véase*). El yoduro de plata (en forma de bengalas o generadores de acetona-AgI situados en el terreno) se utiliza para bombardear las nubes y tratar de modificar los patrones de lluvia en determinadas zonas. El oro se ha extraído desde las civilizaciones antiguas no solo en la forma normal amarilla sino como *oro coloidal* rojo, morado o azul; los usos modernos del oro coloidal están en imágenes a través del microscopio electrónico, revelado de diapositivas de microscopio y colorantes, por ejemplo la reducción de Au(III) con $SnCl_2$ da *púrpura de Casio*, utilizado en la fabricación de vidrio rubí. Los usos del oro son la acuñación de monedas, la industria electrónica y la joyería; *quilate* indica el contenido en oro (24 quilates = oro puro). Algunos compuestos de oro se utilizan como fármacos antirreumáticos.

El *cadmio* se encuentra en forma de *greenockita* (CdS), un mineral raro, pero el metal se aísla casi por completo de las menas de zinc, estando el CdS (<0.5%) en el ZnS; al ser más volátil que el Zn, el Cd puede recogerse en la primera etapa de la destilación del metal. El cadmio tiene un punto de fusión relativamente bajo (594 K) y se utiliza como agente de aleación en aleaciones de bajo punto de fusión. El principal uso del cadmio es en baterías de NiCd (*véase*). El seleniuro y telururo de cadmio son semiconductores y se utilizan en la industria electrónica; el CdTe tiene aplicación potencial en células solares, aunque actualmente el mercado utiliza más las células de Si.† La célula estándar de Weston (Célula 22.5) utiliza un cátodo de amalgama Cd/Hg, pero el uso de esta célula está declinando. El cadmio es tóxico y la legislación medioambiental en la Unión Europea y, en particular, en EEUU ha conducido a una reducción de su uso en la última década. El cadmio utilizado en baterías de NiCd puede reciclarse, pero se espera que su uso en otras áreas disminuya.

$$Cd(Hg)\,|\,CdSO_4,\ H_2O\,\vdots\,Hg_2SO_4\,|\,Hg \qquad (22.5)$$

El símbolo Hg proviene de *hydrargyrum* (latín) que significa «plata líquida». La principal fuente de *mercurio* es el cinabrio (HgS) del que se extrae el metal por tostación con aire (Ecuación 22.6).

$$HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2 \qquad (22.6)$$

El mercurio tiene muchas aplicaciones pero es un veneno acumulativo (*véase*).

† Semiconductores para células solares, *véase*: «Obtener energía del sol», M. Hammonds (1998) *Chemistry & Industry*, p. 219.

22.3 Propiedades físicas

Algunas propiedades físicas de los metales más pesados del bloque *d* ya se han estudiado o han sido tabuladas:

- tendencias en la primera energía de ionización (Figura 1.15);
- energía de ionización (Apéndice 8);
- radios metálicos (Tabla 5.2 y Figura 19.1);
- valores de ΔH_a° (Tabla 5.2);
- tipos de red (Tabla 5.2);
- introducción a los espectros electrónicos y al magnetismo (Capítulo 20).

Por comodidad, las propiedades físicas seleccionadas se dan en la Tabla 22.1.

La configuración electrónica de los átomos M(g) en el estado fundamental cambia de manera bastante irregular al aumentar el número atómico, más que para los metales de la primera fila (compárense las Tablas 22.1 y 21.1); los orbitales atómicos *nd* y $(n + 1)s$ están más próximos en energía para $n = 4$ o 5 que para $n = 3$. Para iones metálicos de la primera fila, la configuración electrónica es generalmente d^n y esto proporciona un cierto orden el estudiar las propiedades de los iones M^{2+} y M^{3+}. Los cationes M^{n+} sencillos de los metales más pesados son raros y no se puede estudiar su química en términos de pares redox sencillos (por ejemplo, M^{3+}/M^{2+}) como se hizo con la mayoría de los metales de la primera fila.

El número atómico de los pares de metales de la segunda y tercera fila (excepto Y y La) difiere en 32 unidades lo que se traduce en una diferencia apreciable en los niveles de energía electrónicos y, por lo tanto, en los espectros electrónicos y energías de ionización. En una tríada, la primera energía de ionización es, en general, más elevada para el tercer metal que para el primero y el segundo, pero a menudo lo contrario también es cierto para la eliminación de los electrones siguientes. Incluso cuando un par de compuestos de metales de la segunda y tercera fila son isoestructurales, se observan diferencias bastante significativas de estabilidad con respecto a la oxidación y la reducción.

La Figura 22.2 muestra que, a excepción del Hg (grupo 12), los metales más pesados tienen valores más elevados de ΔH_a° que sus congéneres de la primera fila. Esto es consecuencia de que los orbitales *d* se extienden más en el espacio al aumentar el número cuántico principal y tienen un mayor solapamiento: $5d-5d > 4d-4d > 3d-3d$. La tendencia corresponde al hecho de que, en comparación con los metales de la primera fila, los metales más pesados presentan muchos más compuestos con enlaces M–M. La Figura 22.2 también muestra que los valores más grandes de ΔH_a° tienen lugar para los metales del centro de una fila. Entre los metales más pesados, hay numerosas especies multimetálicas con enlaces metal-metal y de éstas se tratará más adelante en este capítulo; existen también muchos *clústers metal carbonilo* con bajo estado de oxidación (*véase*).

Es difícil estudiar de manera satisfactoria la estabilidad relativa de los estados de oxidación (Tabla 19.3). La situación se complica por el hecho de que los estados de oxidación bajos para los metales más pesados están estabilizados en complejos organometálicos, mientras que en especies no organometálicas la estabilidad de los estados de oxidación *más elevados* suele *aumentar* al bajar en un grupo. Consideremos el grupo 6; el wolframio forma WF_6 y WCl_6, estables, mientras que la existencia de CrF_6 no se ha establecido firmemente (*véase*); aunque CrO_3 y los iones cromato(VI) son oxidantes fuertes, el WO_3, las especies wolframato(VI) y los análogos de molibdeno no se reducen fácilmente. En general, la estabilidad de los estados de oxidación elevados aumenta para una tríada dada en la secuencia metales de la primera fila ≪ segunda fila < tercera fila. En la estabilización de compuestos de la tercera fila con elevado estado de oxidación (por ejemplo, AuF_5 y ReF_7) que no tienen homólogo de la segunda o tercera fila, dos factores parecen importantes:

- la promoción de electrones es más fácil para los metales 5*d* comparada con los metales 4*d* o 3*d*;
- el solapamiento para los orbitales 5*d* (o los de carácter 5*d*) es mejor que para los orbitales 4*d* o 3*d*.

Al comparar pares de compuestos tales como MoF_6 y WF_6, o RuF_6 y OsF_6, los enlaces M–F son más fuertes para el metal de la tercera fila que para el de la segunda y el número de onda de tensión simétrica y la constante de fuerza con más elevados. También son importantes los efectos relativistas (*véase*) para los metales de la tercera fila.

Efectos de la contracción lantánida

La Tabla 22.1 muestra que los pares de metales de una tríada (Zr y Hf, Nb y Ta, etc.) tienen radios similares. Esto se debe a la *contracción lantánida*: la disminución regular de tamaño a lo largo de la serie de los metales lantánidos Ce–Lu que está entre La y Hf en la tercera fila del bloque *d*. La similitud se extiende a los valores de r_{ion} (cuando tenga sentido) y r_{cov} (por ejemplo, las distancias M–O en las formas de alta temperatura de ZrO_2 y HfO_2 difieren en menos de 1 pm) y a que muchos pares de compuestos de la segunda y tercera fila son isomorfos. Las propiedades que dependen principalmente del tamaño del átomo o del ion (por ejemplo, energía de red, energía de solvatación, constantes de estabilidad de complejos) son casi las mismas para los correspondientes pares de compuestos metálicos 4*d* y 5*d*. Los pares de metales a menudo se encuentran juntos (por ejemplo, Zr y Hf, Nb y Ta) y son difíciles de separar ( ).

Números de coordinación

De acuerdo con el aumento de tamaño al pasar de los metales de la primera fila a los metales posteriores en una tríada, los metales más pesados suelen mostrar números de coordinación más elevados. El intervalo normal es de 4 a 9, siendo especialmente frecuentes los números más elevados para los metales de los grupos 3-5.

Núcleos activos en RMN

Varios metales tienen núcleos con espín activo y esto permite a veces la observación *directa* por espectroscopía de RMN, por ejemplo ^{89}Y tiene un rango de desplazamiento > 1000 ppm y la espectroscopía ^{89}Y-RMN es valiosa para la caracterización de compuestos que contienen itrio. Por lo general, resulta más

Tabla 22.1 Propiedades físicas seleccionadas de los metales de la segunda y tercera fila del bloque *d*.

Segunda fila	**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc*** **	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
Número atómico, Z	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Aspecto físico del metal puro	Blando; blanco plateado	Duro; lustroso; color plata	Blando; brillante blanco plateado	Duro; lustroso; color plateado; a menudo se encuentra como polvo gris	Plata; a menudo se encuentra como polvo gris	Duro; lustroso; blanco plateado	Duro; lustroso; blanco plateado	Blanco grisáceo; maleable y dúctil; la resistencia aumenta trabajándolo en frío	Lustroso; blanco plateado	Blando; blando azulado; dúctil
Configuración electrónica en el estado fundamental (núcleo = [Kr])	$5s^24d^1$	$5s^24d^2$	$5s^14d^4$	$5s^14d^5$	$5s^24d^5$	$5s^14d^7$	$5s^14d^8$	$5s^04d^{10}$	$5s^14d^{10}$	$5s^24d^{10}$
Punto de fusión/K	1799	2128	2750	2896	2430	2607	2237	1828	1235	594
Punto de ebullición/K	3611	4650	5015	4885	5150	4173	4000	3413	2485	1038
Entalpía de atomización, ΔH_a° (298 K)/kJ mol^{-1}	423	609	721	658	677	651	556	377	285	112
Radio metálico, r_{metal}/pm‡	182	160	147	140	135	134	134	137	144	152
Resistividad eléctrica (ρ) × 10^8/Ω m (a 273 K)*	59.6**	38.8	15.2	4.9	—	7.1	4.3	9.8	1.5	6.8

Tercera fila	**La**	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
Número atómico, Z	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Aspecto físico del metal puro	Blando; blanco plateado; se empaña al aire	Lustroso; color plateado; dúctil	Duro; brillante; color plateado; dúctil	Lustroso; blanco plateado; a menudo se encuentra como polvo gris	Gris plateado; a menudo se encuentra como polvo gris	Muy duro; lustroso; blanco azulado; denso	Muy duro; quebradizo; lustroso; color plateado; denso	Lustroso; color plateado; maleable; dúctil	Blando; amarillo; maleable; dúctil	Líquido a 298 K; color plateado
Configuración electrónica en el estado fundamental (núcleo = [Xe]$4f^{14}$)	$6s^25d^1$	$6s^25d^2$	$6s^25d^3$	$6s^25d^4$	$6s^25d^5$	$6s^25d^6$	$6s^25d^7$	$6s^15d^9$	$6s^15d^{10}$	$6s^25d^{10}$
Punto de fusión/K	1193	2506	3290	3695	3459	3306	2719	2041	1337	234
Punto de ebullición/K	3730	5470	5698	5930	5900	5300	4403	4100	3080	630
Entalpía de atomización, ΔH_a° (298 K)/kJ mol^{-1}	423	619	782	850	774	787	669	566	368	61
Radio metálico, r_{metal}/pm‡	188	159	147	141	137	135	136	139	144	155
Resistividad eléctrica (ρ) × 10^8/Ω m (a 273 K)*	61.5**	30.4	12.2	4.8	17.2	8.1	4.7	9.6	2.1	94.1

‡ Radio metálico para un átomo de coordinación 12.
* *Véase* Ecuación 3.5 para la relación entre resistividad eléctrica y resistencia.
** A 290-300 K.
*** El tecnecio es radiactivo (*véase* texto).
§ Osmio e iridio son los elementos más densos que se conocen (22.59 y 22.56 g cm^{-3}, respectivamente).

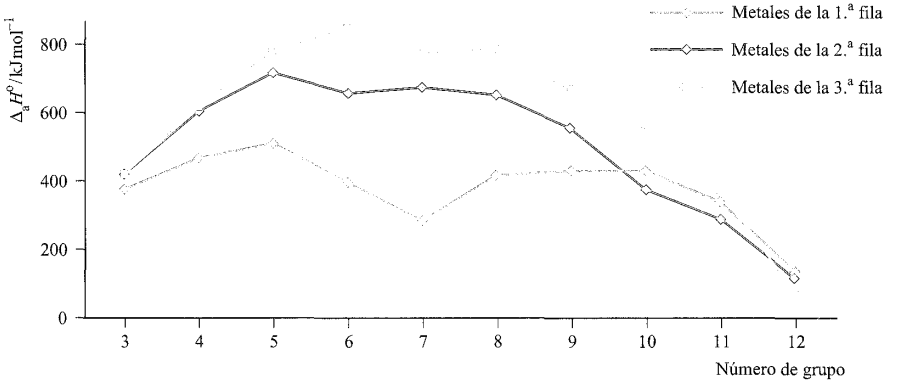


Fig. 22.2 Tendencia en los valores de la entalpía de atomización estándar (298 K) de los metales del bloque *d*; los valores se dan en las Tablas 21.1 y 22.2.

práctico utilizar el acoplamiento de los núcleos metálicos con núcleos más fácilmente observables como ^{1}H, ^{13}C o ^{31}P. Algunos ejemplos de núcleos con $I = \frac{1}{2}$ son ^{89}Y (100% abundancia), ^{103}Rh (100%), ^{183}W (14.3%), ^{107}Ag (51.8%), ^{109}Ag (48.2%), ^{195}Pt (33.8%) y ^{187}Os (1.6%). El acoplamiento con isótopos presentes en una abundancia < 100% dan lugar a picos satélite (*véase* y).

22.4 Grupo 3: itrio

El metal

El itrio metal en bruto, se pasiva con una capa de óxido y es bastante estable en el aire; las limaduras de metal arden al calentar a >670 K (Ecuación 22.7). El itrio reacciona con halógenos (Ecuación 22.8) y se combina con la mayor parte de los otros no metales. La reacción entre Y y H_2 a presión se describió en el . El itrio reacciona lentamente con agua fría y se disuelve en ácidos diluidos (Semiecuación 22.9), desprendiendo H_2.

$$4Y + 3O_2 \xrightarrow{\Delta} 2Y_2O_3 \qquad (22.7)$$

$$2Y + 3X_2 \xrightarrow{\Delta} 2YX_3 \qquad (X = F, Cl, Br, I) \qquad (22.8)$$

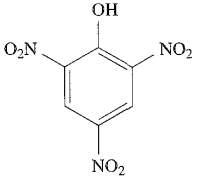
$$Y^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Y \qquad E^\circ = -2.37\ V \qquad (22.9)$$

La química del itrio es la del estado de oxidación +3, siendo una excepción la formación de hidruros inferiores.

Itrio(III)

Los haluros YF_3, YCl_3, YBr_3 e YI_3 son sólidos blancos; el fluoruro es insoluble en agua, pero YCl_3, YBr_3 e YI_3 son solubles. En el YF_3 sólido, cada átomo de Y tiene coordinación 9 (prisma trigonal con tres topes, distorsionado), mientras que YCl_3 e YI_3 tienen estructuras en capas (por ejemplo, YI_3 adopta la red de BiI_3) con centros de Y de coordinación 6. El cloruro de itrio(III) forma un hexahidrato que se formula correctamente como $[YCl_2(H_2O)_6]^+Cl^-$. La reacción de YCl_3 con KCl da $K_3[YCl_6]$ que contiene el ion octaédrico $[YCl_6]^{3-}$. A diferencia del ScF_3 que forma $[ScF_6]^{3-}$, YF_3 no forma un fluoruro complejo.

El óxido blanco Y_2O_3 es insoluble en agua pero se disuelve en ácidos; se utiliza en cerámica, vidrios ópticos y materiales refractarios (*véase también*). El hidróxido de itrio(III) es un sólido incoloro en el cual cada ion Y^{3+} está en un ambiente YO_9 de prisma trigonal con tres topes. El hidróxido es insoluble en agua y exclusivamente básico.



(22.3)

En la química de coordinación de Y^{3+}, son comunes números de coordinación del 6 al 9. Se han caracterizado estructuralmente sales cristalinas que contienen los iones aqua $[Y(H_2O)_8]^{3+}$ (dodecaédrico,) y $[Y(H_2O)_9]^{3+}$ (prisma trigonal con tres cortes). El ion Y^{3+} es «duro» y en sus complejos tiene preferencia por dadores *N* y *O* duros, por ejemplo *trans*-$[YCl_4(THF)_2]^-$ (octaédrico), *trans*-$[YCl_2(THF)_5]^+$ (bipiramidal pentagonal), $[Y(H_2O)_7(pic)]^{2+}$ (coordinación 8, Hpic = **22.3**), $[Y(NO_3\text{-}O,O')_3(H_2O)_3]$ (coordinación 9 irregular) y $[Y(NO_3)_5]^{2-}$ (*véase* final de la). La Reacción 22.10 proporciona un raro ejemplo de Y(III) con coordinación 3; en estado sólido, $[Y\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ tiene una estructura piramidal trigonal en lugar de plana pero esto probablemente está causado por efectos de empaquetamiento cristalino (*véase*).

$$YCl_3 + 3Na[N(SiMe_3)_2] \rightarrow [Y\{N(SiMe_3)_2\}_3] + 3NaCl \qquad (22.10)$$

22.5 Grupo 4: circonio y hafnio

Los metales

En forma finamente dividida, Hf y Zr metales son pirofóricos, pero los metales en bruto se pasivan; la elevada resistencia a la corrosión del Zr se debe a la formación de una densa capa de ZrO_2 inerte. Los metales no se atacan con ácidos diluidos (excepto HF) a menos que se calienten y los álcalis acuosos no tienen efecto ni siquiera en caliente. A temperatura elevada, Hf y Zr se combinan con la mayor parte de los no metales (por ejemplo, Ecuación 22.11).

$$MCl_4 \xleftarrow{Cl_2,\ \Delta} M \xrightarrow{O_2,\ \Delta} MO_2 \qquad (M = Hf \text{ o } Zr) \qquad (22.11)$$

Se conoce más de la química del Zr que de la del Hf, el primero está más fácilmente disponible (*véase*).

La mayor parte de la química está relacionada con Zr(IV) y Hf(IV), siendo los estados de oxidación más bajos menos estables con respecto a la oxidación que el primer miembro del grupo, Ti(III). En disolución acuosa, solo M(IV) es estable aunque no como M^{4+}, aún en el caso en que las tablas de datos puedan citar la Semiecuación 22.12; las especies en disolución (*véase* a continuación) dependen de las condiciones.

$$M^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons M \qquad \begin{cases} M = Zr, & E^\circ = -1.70\ V \\ M = Hf, & E^\circ = -1.53\ V \end{cases} \qquad (22.12)$$

La estabilización de los estados de oxidación bajos de Zr y Hf con ligandos aceptores π se estudia en el Capítulo 23.

Circonio(IV) y hafnio(IV)

Los haluros MX_4 (M = Zr, Hf; X = F, Cl, Br, I), formados por combinación directa de los elementos, son sólidos blancos a excepción de ZrI_4 y HfI_4, amarillo naranja. Los sólidos poseen estructuras infinitas ($ZrCl_4$, $ZrBr_4$, ZrI_4 y HfI_4 contienen cadenas de octaedros que comparten extremos) pero los vapores contienen moléculas tetraédricas. El fluoruro de circonio(IV) es dimórfico. La forma α consiste en una red de antiprismas cuadrados ZrF_8 con puentes de F y se convierte (>720 K) en β-ZrF_4 en el cual cada centro de Zr está en posición dodecaédrica. El ZrF_4 ultrapuro para su uso en fibras ópticas y componentes de espectrómetros de IR se prepara por tratamiento de $[Zr(BH_4)_4]$ (*véase*) con HF y F_2. Los cloruros, bromuros y yoduros son solubles en agua, pero se hidrolizan a MOX_2. El agua reacciona con ZrF_4 para dar $[F_3(H_2O)_3Zr(\mu\text{-}F)_2Zr(H_2O)_3F_3]$. Tanto ZrF_4 como $ZrCl_4$ forman con el grafito materiales de elevada conductividad eléctrica, por ejemplo la reacción de ZrF_4, F_2 y grafito da $C_nF(ZrF_4)_m$ ($n = 1 - 100$, $m = 0.0001 - 0.15$). La acidez de Lewis de los haluros se puede ver por la formación de complejos como $HfCl_4 \cdot 2L$ (L = NMe_3, THF) y en la utilización del $ZrCl_4$ como catalizador ácido de Lewis.

Los óxidos de Zr(IV) y Hf(IV) se obtienen por combinación directa de los elementos o por calentamiento MCl_4 con H_2O seguido de deshidratación. Los óxidos blancos son isoestructurales y adoptan estructuras extendidas en las cuales los centros de Zr y Hf tienen coordinación 7. El óxido de circonio(IV) es inerte y se utiliza para dar opacidad en cerámicas y esmaltes y como aditivo para los apatitos sintéticos (*véase* y) utilizados en odontología. El ZrO_2 experimenta un cambio de fase a 1370 K y como resultado el material se resquebraja; para su uso, por ejemplo, en materiales refractarios la fase cúbica de temperatura más elevada se estabiliza añadiéndole MgO o CaO. Los cristales de *circonita cúbica* (*véase*) tienen importancia comercial como diamantes artificiales. La adición de $[OH]^-$ a cualquier compuesto de Zr(IV) soluble en agua produce $ZrO_2 \cdot xH_2O$ amorfo, blanco; no hay un hidróxido real.

En disolución acuosa ácida, los compuestos de Zr(IV) están presentes como especies parcialmente hidrolizadas, por ejemplo $[Zr_3(OH)_4]^{8+}$ y $[Zr_4(OH)_8]^{8+}$. A partir de disoluciones de $ZrCl_4$ en HCl diluido puede cristalizarse HCl, «$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$»; es tetramérico, $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]Cl_8 \cdot 12H_2O$, y contiene $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ (Figura 22.3a) en los cuales cada Zr está en posición dodecaédrica.

Los números de coordinación elevados que exhiben algunos compuestos aparentemente sencillos de Zr(IV) y Hf(IV) se extienden a sus complejos (por ejemplo, *véase*), estando favorecidos los ligandos duros fluoruro y dadores de oxígeno, por ejemplo:

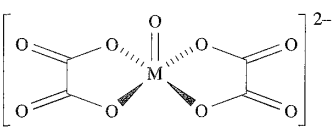
- bipiramidal pentagonal: $[ZrF_7]^{3-}$ (Figura 22.3b, por ejemplo sales de Na^+, K^+, la estructura depende del catión), $[HfF_7]^{3-}$ (por ejemplo, sal de K^+, Ecuación 22.13), $[F_4(H_2O)Zr(\mu\text{-}F)_2Zr(H_2O)F_4]^{2-}$;
- prismático trigonal con cortes: $[ZrF_7]^{3-}$ (Figura 22.3c, por ejemplo la sal de $[NH_4]^+$, la estructura depende del catión);
- dodecaédrico: $[Zr(NO_3\text{-}O,O')_4]$ (Ecuación 22.14), $[Zr(ox)_4]^{4-}$;
- antiprismático cuadrado: $[Zr(acac)_4]$ (Figura 22.3d).

$$HfF_4 + 3KF \xrightarrow{\Delta \text{ en tubo de Pt sellado}} K_3[HfF_7] \qquad (22.13)$$

$$ZrCl_4 + 4N_2O_5 \xrightarrow{\text{condiciones anhidras}} [Zr(NO_3\text{-}O,O')_4] + 4NO_2Cl \qquad (22.14)$$

$$ZrCl_4 + 2CsCl \xrightarrow{1070\ K,\ \text{en tubo de } SiO_2 \text{ sellado}} Cs_2[ZrCl_6] \qquad (22.15)$$

El ion $[ZrCl_6]^{2-}$ (Ecuación 22.15) es octaédrico; $Cs_2[ZrCl_6]$ incoloro adopta una red de $K_2[PtCl_6]$ (*véase* Mn(IV) en Sección 21.8) y se utiliza para intensificar la imagen en rayos X. Se conocen varios complejos oxo con estructura piramidal de base cuadrada, por ejemplo $[M(O)(ox)_2]^{2-}$ (M = Hf, Zr, 22.4) y $[Zr(O)(bpy)_2]^{2+}$. Los números de coordinación más bajos se estabilizan con ligandos amido, por ejemplo los tetraédricos $[M(NPh_2)_4]$ y $[M\{N(SiMe_3)_2\}_3Cl]$ (M = Hf, Zr).



(22.4)

Estados de oxidación inferiores de circonio y hafnio

Los haluros azules o negros ZrX_3, ZrX_2 y ZrX (X = Cl, Br, I) se obtienen por reducción de ZrX_4, por ejemplo calentando Zr y $ZrCl_4$ en un tubo sellado de Ta se obtiene ZrCl o $ZrCl_3$

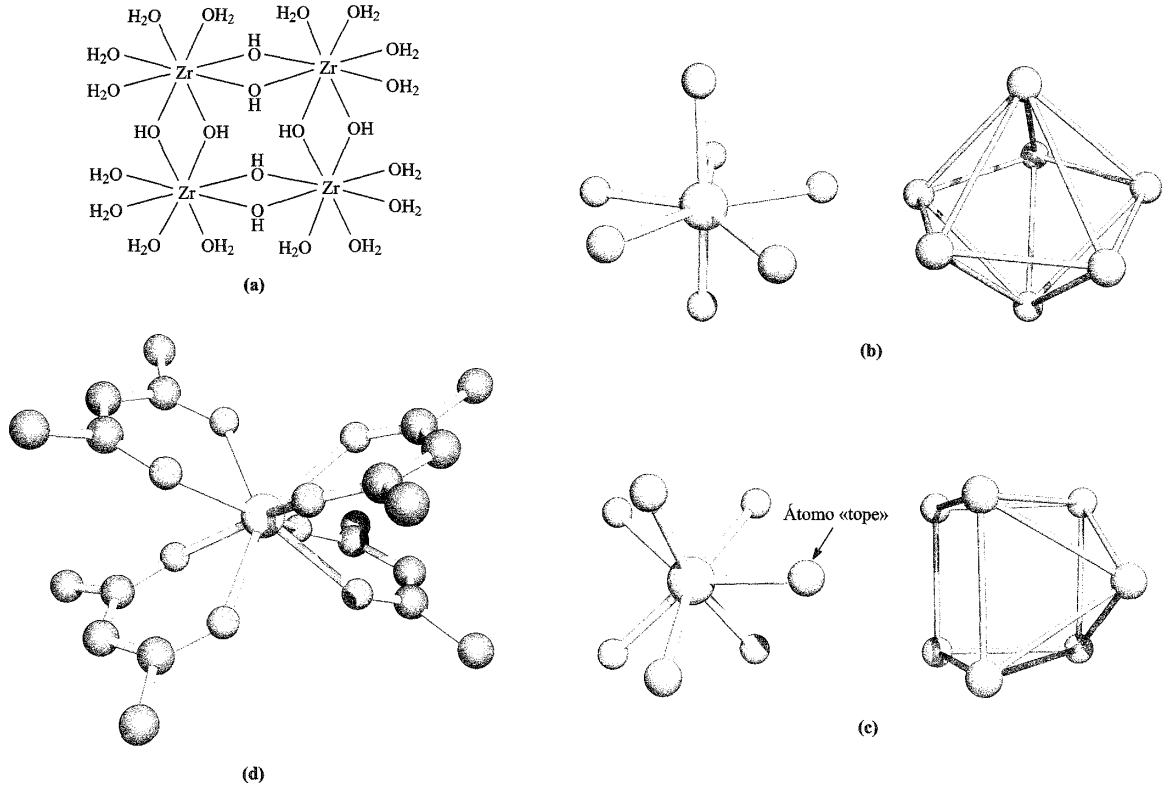


Fig. 22.3 (a) Representación de la estructura de $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ en $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]Cl_8 \cdot 12H_2O$, (b) estructura bipiramidal trigonal (difracción de rayos X) de $[ZrF_7]^{3-}$ en $[H_3N(CH_2)_2NH_2(CH_2)_2NH_3][ZrF_7]$ [V.V. Tkachev *et al* (1993) *Koord. Khim.*, vol. 19, p. 288], (c) estructura de prisma trigonal con un tope (difracción de rayos X) de $[ZrF_7]^{3-}$ en la sal de guanidinio [A.V. Gerasimenko *et. al.* (1985) *Koord. Khim.*, vol. 11, p. 566], y (d) estructura antiprismática cuadrada (difracción de rayos X) de $[Zr(acac)_4]$ [W. Clegg (1987) *Acta Crystallogr., Sect. C*, vol. 43, p. 789]. Los átomos de hidrógeno en (d) se han omitido; código de colores: Zr, amarillo; C, gris; O, rojo; F, verde.

dependiendo de la temperatura. Los correspondientes cloruros de hafnio se preparan de manera análoga, por ejemplo Ecuaciones 22.16 y 22.17.

$$Hf + HfCl_4 \xrightarrow{1070\ K,\ \text{en tubo de Ta sellado}} HfCl \qquad (22.16)$$

$$Hf + HfCl_4 \xrightarrow{720\ K,\ \text{en tubo de Ta sellado}} HfCl_3 \qquad (22.17)$$

Los monohaluros tienen estructuras en capas consistentes en láminas de átomos de metal y halógeno en una secuencia XMMX... XMMX... y son conductores metálicos en dirección *paralela* a las capas; compárese esto con la conductividad del grafito (*véase*). Los di- y trihaluros se desproporcionan (Ecuaciones 22.18 y 22.19).

$$2MCl_2 \rightarrow M + MCl_4 \qquad (M = Hf, Zr) \qquad (22.18)$$

$$2MCl_3 \rightarrow MCl_2 + MCl_4 \qquad (M = Hf, Zr) \qquad (22.19)$$

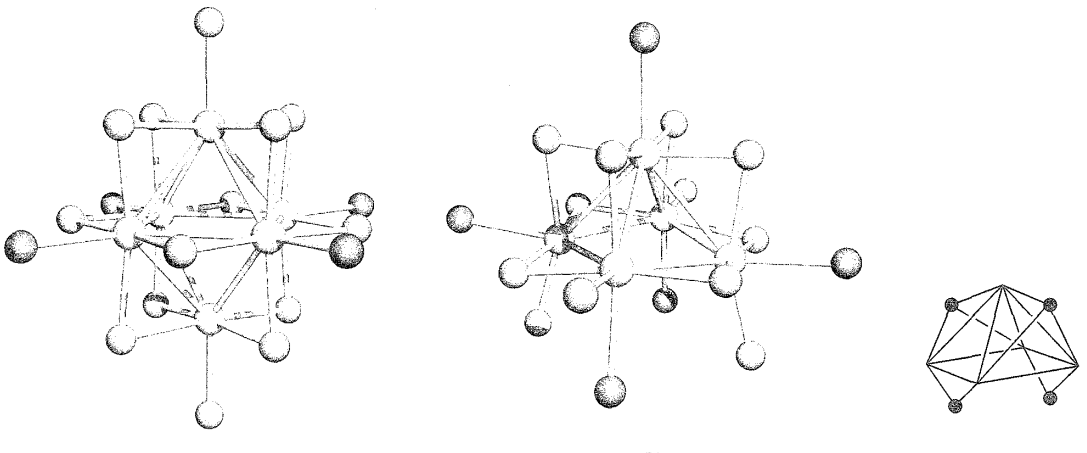
No hay química acuosa de M(I), M(II) y M(III).

Clústers de circonio

En esta sección se introduce el primer grupo de compuestos clúster de los metales más pesados del bloque *d* en los cuales los ligandos externos son haluros. En la mayoría de estos clústers hay esqueletos octaédricos M_6 pero, a diferencia de especies similares de los grupos 5 y 6 (Secciones 22.6 y 22.7), la mayor parte de los clústers de circonio están estabilizados por un *átomo intersticial*, por ejemplo Be, B, C o N.

Calentando polvo de Zr, $ZrCl_4$ y carbono en un tubo sellado de Ta por encima de 1000 K se produce $Zr_6Cl_{14}C$. En condiciones de reacción similares y con adición de haluros de metales alcalinos, se han preparado clústers como $Cs_3[Zr_6Br_{15}C]$, $K[Zr_6Br_{13}Be]$ y $K_2[Zr_6Br_{15}B]$. En estado sólido, estos clústers Zr_6 octaédricos están conectados por ligandos haluro puente para generar estructuras extensas. Pueden escribirse las fórmulas de manera que se muestre la conectividad, por ejemplo al escribir $[Zr_6Br_{15}B]^{2-}$ como $[\{Zr_6(\mu\text{-}Br)_{12}B\}Br_{6/2}]^{2-}$ quiere indicarse que los clústers Zr_6 están conectados en una red tridimensional por seis átomos de Br con doble puente; «pertenecen» tres a cada clúster.[†]

[†] La nomenclatura en realidad es más complicada, pero más informativa, por ejemplo R. P. Ziebarth and J. D. Corbett (1985) *Journal of the American Chemical Society*, vol. 107, p. 4571.



(a) (b)

Fig. 22.4 Estructuras (determinadas por difracción de rayos X) de (a) $[Zr_6Cl_{14}(P^nPr_3)_4]$ [F. A. Cotton *et al.* (1992) *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, vol. 31, p. 1050] y (b) $[Zr_5Cl_{12}(\mu\text{-}H)_2(PMe_3)_5]$ [F. A. Cotton *et al.* (1994) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, p. 4364]. Código de colores: Zr, amarillo; Cl, verde; P, rojo; se omiten los grupos Me y ^{n}Pr. La figura insertada en (b) muestra las posiciones μ-H y μ_3-H (puntos negros) con respecto al esqueleto Zr_5.

Al contrario que la síntesis a elevada temperatura de estos clústers Zr_6X (X = B, C, N), la reducción de $ZrCl_4$ con Bu_3SnH seguida de la adición de PR_3 da clústers *discretos* como $[Zr_6Cl_{14}(P^nPr_3)_4]$ (Figura 22.4a, Zr − Zr = 331 − 337 pm) y $[Zr_5Cl_{12}(\mu\text{-}H)_2(\mu_3\text{-}H)_2(PMe_3)_5]$ (Figura 22.4b, Zr − Zr = 320 − 354 pm). Variar las condiciones de reacción conduce a clústers como $[Zr_6Cl_{14}(PMe_3)H_4]$, $[Zr_6Cl_{18}H_4]^{3-}$ y $[Zr_6Cl_{18}H_5]^{4-}$.†

22.6 Grupo 5: niobio y tántalo

Los metales

Las propiedades de Nb y Ta (y las de las parejas de compuestos correspondientes) son similares. A temperatura elevada, ambos son atacados por el O_2 (Ecuación 22.20) y los halógenos (Ecuación 22.21) y se combinan con la mayor parte de los no metales.

$$4M + 5O_2 \xrightarrow{\Delta} 2M_2O_5 \quad (M = Nb, Ta) \qquad (22.20)$$

$$2M + 5X_2 \xrightarrow{\Delta} 2MX_5$$

$$(M = Nb, Ta;\ X = F, Cl, Br, I) \qquad (22.21)$$

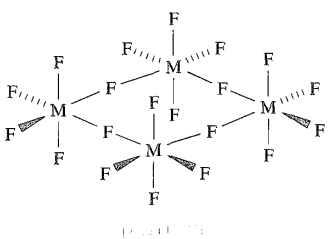
Los metales se pasivan por la formación de recubrimientos de óxido, dándoles una elevada resistencia a la corrosión; son inertes frente a los ácidos no oxidantes, siendo HF y HF/HNO_3 dos de los pocos reactivos que los atacan en condiciones ambientales. Los álcalis fundidos reaccionan con Nb y Ta a temperatura elevada.

† Para una discusión sobre la localización de los átomos de H en estas y otras jaulas Zr_6 relacionadas, *véase*: L. Chen, F. A. Cotton and W. A. Wojtczak (1997) *Inorganic Chemistry*, vol. 36, p. 4047.

La química de Nb y Ta es sobre todo la del estado de oxidación +5. Los metales más pesados del grupo 5 difieren del V (*véase*) en la relativa inestabilidad de sus estados de oxidación más bajos, no poder formar compuestos iónicos sencillos y la falta de reactividad de los óxidos M(V). A diferencia del V, no tiene sentido asignar radio iónico a Nb y Ta en sus estados de oxidación inferiores ya que suelen formar clústers hexanucleares con enlace metal-metal (*véase* más adelante). Para M(V), se tabulan normalmente radios de 64 pm para «Nb^{5+}» y «Ta^{5+}», pero esto no es real porque los compuestos de Nb(V) y Ta(V) son esencialmente covalentes.

Niobio(V) y tántalo(V)

Los haluros de niobio(V) y tántalo(V) (MF_5 blanco, MCl_5 amarillo, MBr_5 rojo amarillento y MI_5 marrón amarillento) son sólidos volátiles sensibles al aire y a la humedad y se preparan según la Reacción 22.21. Los cloruros y bromuros también se preparan por halogenación de M_2O_5. El NbI_5 se produce comercialmente por reacción de $NbCl_5$, I_2 y HI y el TaI_5 por tratamiento de $TaCl_5$ con BI3. Todos los haluros son monoméricos (bipiramide trigonal) en fase gas, pero los fluoruros sólidos son tetraméricos (22.5), mientras que MCl_5, MBr_5 y MI_5 sólidos están formados por dímeros (22.6). Los puentes M–F–M en el tetrámero 22.5



(22.5)

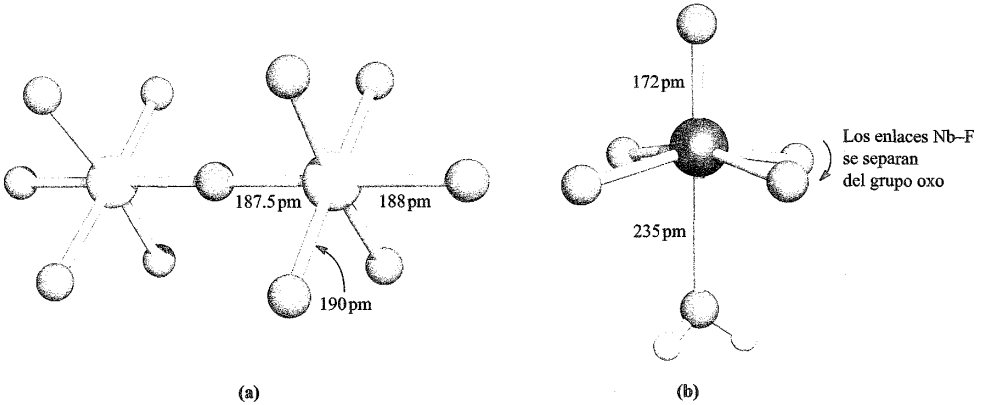
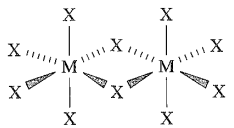


Fig. 22.5 Estructura (determinada por difracción de rayos X para las sales de $[Et_4N]^+$) de (a) $[Ta_2OF_{10}]^{2-}$ [J. C. Dewan *et al.* (1977) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 978] y (b) $[Nb(H_2O)(O)F_4]^-$ [N. G. Furmanova *et al.* (1992) *Kristallografiya*, vol. 37, p. 136]. Código de colores: Ta, gris pálido; Nb, azul; F, verde; O, rojo; H, blanco.

son lineales y los enlaces $M-F_{puente}$ son más largos (y más débiles) que los $M-F_{terminal}$ (206 frente a 177 pm para M = Nb). De manera análoga, en el dímero **22.6** $M-X_{puente} > M-X_{terminal}$.



(22.6)

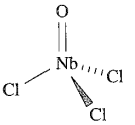
Los haluros NbF_5, TaF_5, $NbCl_5$ y $TaCl_5$ son productos de partida útiles en la química de estos metales. Son catalizadores de Friedel-Crafts y la acidez de Lewis de NbF_5 y TaF_5 se pone de manifiesto en la Reacción 22.22 (que tiene lugar en medio no acuoso, *véase* [illegible]), en la formación de sales relacionadas y otros complejos (*véase* más adelante) y en la capacidad de una mezcla de TaF_5/HF para actuar como superácido (*véanse* [illegible] y [illegible]).

$$MF_5 + BrF_3 \rightarrow [BrF_2]^+[MF_6]^- \quad (M = N, Ta) \qquad (22.22)$$

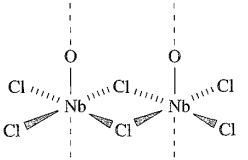
Los oxohaluros MOX_3 y MO_2X (M = Nb, Ta; X = F, Cl, Br, I) se preparan por halogenación de M_2O_5 o por reacción de MX_5 con O_2 en condiciones controladas. Los oxohaluros son monoméricos en fase vapor y poliméricos en fase sólida; $NbOCl_3$ es representativo con el monómero (**22.7**) y el polímero (**22.8**) que contienen unidades Nb_2Cl_6 con puentes de oxígeno. Los oxoaniones incluyen el octaédrico $[MOX_5]^{2-}$ (M = Nb, Ta; X = F, Cl), $[MOCl_4]^-$ (Ecuación 22.23) y $[Ta_2OX_{10}]^{2-}$ (X = F, Cl; Figura 22.5a). La linealidad del puente en $[Ta_2OX_{10}]^{2-}$ indica un carácter de enlace múltiple (consultar la [illegible]).

$$MOCl_3 + ONCl \rightarrow [NO]^+[MOCl_4]^- \quad (M = Nb, Ta) \qquad (22.23)$$

La estructura de $[Nb(H_2O)(O)F_4]^-$ (Figura 22.5b) muestra cómo pueden distinguirse los átomos de O de los ligandos oxo y acuo por la longitud del enlace Nb–O; no siempre es posible localizar los átomos de H en los estudios de difracción de rayos X.



(22.7)



(22.8)

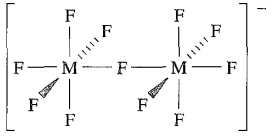
La hidrólisis de $TaCl_5$ con H_2O produce el óxido hidratado $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$; la mejor forma de obtener $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ es hirviendo $NbCl_5$ en HCl acuoso. El calentamiento de los hidratos conduce a Nb_2O_5 y Ta_2O_5 anhidros que son sólidos blancos, densos, inertes. Existen diferentes polimorfos del Nb_2O_5 siendo los octaedros NbO_6 la unidad estructural común; la estructura de ambos óxidos de metal(V) es una red complicada. Entre otras cosas, el Nb_2O_5 se utiliza como catalizador, en cerámica y en sensores de humedad. Tanto Nb_2O_5 como Ta_2O_5 son insolubles en ácidos excepto en HF concentrado, pero se disuelven en álcalis fundidos. Si el material fundido resultante se disuelve en agua, pueden aislarse sales de niobatos (precipitados por debajo de ≈pH 7) y tantalatos (precipitados por debajo de ≈pH 10), por ejemplo $K_8[Nb_6O_{19}] \cdot 16H_2O$ y $[Et_4N]_6[Nb_{10}O_{28}] \cdot 6H_2O$. El ion $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ consiste en seis unidades octaédrica MO_6 con átomos de O compartidos; es isoelectrónico e isoestructural de $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ y $[W_6O_{19}]^{2-}$ (*véase* [illegible]). El ion $[Nb_{10}O_{28}]^{6-}$ es isoestructural de $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ y contiene bloques de construcción octaédricos como en $[Nb_6O_{19}]^{8-}$.

El calentamiento de Nb_2O_5 o Ta_2O_5 con carbonatos metálicos del grupo 1 o 2 a temperatura elevada (por ejemplo, Nb_2O_5 con Na_2CO_3 a 1650 K en un crisol de Pt) da óxidos metálicos mixtos tales como $LiNbO_3$, $NaNbO_3$, $LiTaO_3$, $NaTaO_3$ y

$CaNb_2O_6$. Los compuestos $M'MO_3$ cristalizan con estructura perovsquita (Figura 5.23) y exhiben propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas (*véase*) que conducen a su aplicación en dispositivos electroópticos y acústicos.

La química de coordinación de Nb(V) y Ta(V) está bien desarrollada y hay una estrecha similitud en los complejos formados por los dos metales; están favorecidos los complejos con dadores duros. Aunque los complejos de coordinación 6, 7 y 8 son los más frecuentes, se observan números de coordinación más bajos por ejemplo en $[Ta(NEt_2)_5]$ (bipiramidal trigonal), $[Nb(NMe_2)_5]$ y $[NbOCl_4]^-$ (piramidal cuadrada). La acidez de Lewis de los pentahaluros, en especial NbF_5 y TaF_5, conduce a la formación de sales como $Cs[NbF_6]$ y $K[TaF_6]$ (aniones octaédricos), $K_2[NbF_7]$ y $K_2[TaF_7]$ (aniones prismático-trigonales con topes), $Na_3[TaF_8]$ y $Na_3[NbF_8]$ (aniones antiprismáticos cuadrados) y $[^nBuN][M_2F_{11}]$ (Ecuación 22.24 y estructura **22.9**).

$$MF_5 \xrightarrow{[^nBu_4N][BF_4]} [^nBu_4N][MF_6] \xrightarrow{MF_5} [^nBu_4N][M_2F_{11}] \quad (M = Nb, Ta) \qquad (22.24)$$

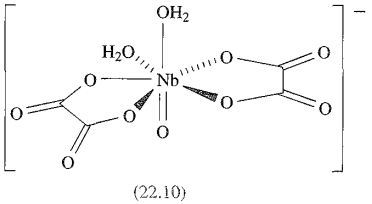


(22.9)

Otros complejos incluyen:

- octaédrico: $[Nb(H_2O)(O)F_4]^-$ (Figura 22.5b), $[Nb(NCS\text{-}N)_6]^-$, $[NbF_5(OEt_2)]$, *mer*-$[NbCl_3(O)(NCMe)_2]$;
- intermedio entre octaédrico y prismático trigonal: $[Nb(SCH_2CH_2S)_3]^-$;
- bipiramidal pentagonal: $[Nb(H_2O)_2(O)(ox)_2]^-$ (**22.10**), $[Nb(O)(ox)_3]^{3-}$ (ligando oxo en posición axial);
- dodecaédrico: $[Nb(\eta^2\text{-}O_2)_4]^{3-}$, $[Nb(\eta^2\text{-}O_2)_2(ox)_2]^{3-}$;
- antiprismático cuadrado: $[Ta(\eta^2\text{-}O_2)_2F_4]^{3-}$.

(Para una explicación de la nomenclatura η, *véase*).



(22.10)

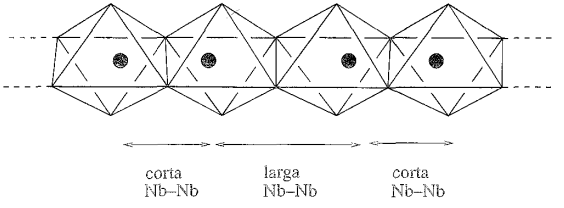
Ejercicios de autoevaluación

1. El espectro ^{19}F-RMN en disolución de $[^nBu_4N][Ta_2F_{11}]$ a 173 K muestra tres señales: un doblete de quintupletes (J = 165 y 23 Hz, respectivamente), un doblete de dobletes (J = 23 y 42 Hz) y una señal que consiste en 17 líneas con intensidad relativa cercana a 1:8:28:56:72:72:84:120:142:120:84:72:72:56:28:8:1. Razonar estos datos.
[*Respuesta véase* S. Brownstein (1973) *Inorg. Chem.*, vol. 12, p. 584]

2. El anión $[NbOF_6]^{3-}$ tiene simetría C_{3v}. Sugerir la estructura de este ion.
[*Respuesta véase* Figura 19.7a; átomo de O en posición única]

Niobio(IV) y tántalo(IV)

Con excepción de TaF_4, se conocen todos los haluros de Nb(IV) y Ta(IV). Son sólidos oscuros y se preparan por reducción de los correspondientes MX_5 calentando con el metal M o Al. El fluoruro de niobio(IV) es paramagnético (d^1) e isoestructural con SnF_4 (**13.12**). Por el contrario, MCl_4, MBr_4 y MI_4 son diamagnéticos (o débilmente paramagnéticos) de acuerdo con el emparejamiento de átomos metálicos en estado sólido. La estructura de $NbCl_4$ y NbI_4 son bien conocidas y consisten en octaedros NbX_6 (**22.11**) distorsionados que comparten extremos con distancias Nb-Nb alternadas (303 y 379 pm en $NbCl_4$ y 331 y 436 pm en NbI_4).



(22.11)

Los tetrahaluros se oxidan fácilmente en el aire (por ejemplo, NbF_4 a NbO_2F) y se desproporcionan al calentar (Reacción 22.25).

$$2TaCl_4 \xrightarrow{\Delta} TaCl_5 + TaCl_3 \qquad (22.25)$$

Por reducción de Nb_2O_5 a 1070 K se forma NbO_2 negro azulado con H_2 o NH_3; tiene estructura de rutilo distorsionada por el emparejamiento de átomos de Nb (Nb–Nb = 280 pm).

Por reacción de MX_4 (X = Cl, Br, I) se forman una serie de complejos de Nb(IV) y Ta(IV) con bases de Lewis que contienen dadores *N*, *P*, *As* o *S*, o por reducción de MX_5 en presencia de un ligando. Los números de coordinación son por lo general 6, 7 u 8; por ejemplo, algunas estructuras confirmadas para el *estado sólido* son:

- octaédrica: *trans*-$[TaCl_4(PEt_2)_2]$, *cis*-$[TaCl_4(PMe_2Ph)_2]$;
- octaédrica con cortes: $[TaCl_4(PMe_3)_3]$ (Figura 19.7b);
- prismática trigonal con topes: $[NbF_7]^{3-}$ (Ecuación 22.26);
- dodecaédrica: $[Nb(CN)_8]^{4-}$;
- antiprismática cuadrada: $[Nb(ox)_4]^{4-}$.

$$4NbF_5 + Nb + 15KF \rightarrow 5K_3[NbF_7] \qquad (22.26)$$

Haluros con estados de oxidación inferiores

De los compuestos de Nb y Ta en estados de oxidación inferiores, nos centraremos en los haluros. Los trihaluros, de color marrón oscuro o negro, $NbCl_3$, $NbBr_3$, NbI_3, $TaCl_3$ y $TaBr_3$ son só-

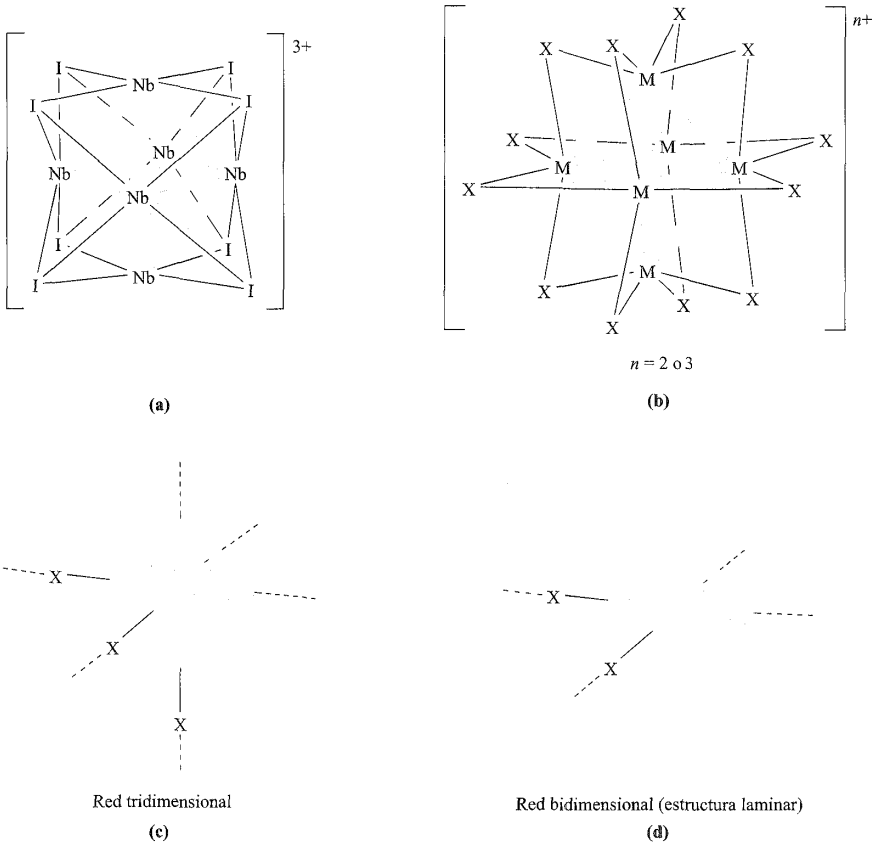
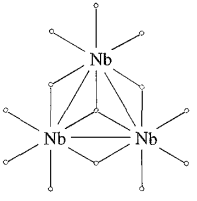


Fig. 22.6 Representación de la estructura de (a) la unidad $[Nb_6I_8]^{3+}$ encontrada en Nb_6I_{11} y (b) la unidad $[M_6X_{12}]^{n+}$ (n = 2 o 3) encontrada en compuestos del tipo M_6X_{14} y M_6X_{15} para M = Nb o Ta, X = haluro. Las unidades clúster están conectadas en (c) una red tridimensional o (d) una lámina bidimensional por puentes haluro (*véase* texto).

lidos bastante inertes con estructura polimérica; los fluoruros análogos no están totalmente caracterizados.



○ = Cl

(22.12)

Existen una serie de haluros con esqueletos M_3 o M_6 pero todos tienen una estructura de red con las unidades del clúster metálico conectadas por puentes haluro. La estructura de Nb_3Cl_8 se representa en **22.12**, pero de los nueve átomos de Cl exteriores mostrados seis se comparten entre dos unidades adyacentes y tres entre tres (*véase*). Otra posibilidad es considerar la estructura en términos de una disposición hcp de átomos de Cl con las tres cuartas partes de los huecos octaédricos ocupadas por átomos de Nb de manera que forman triángulos Nb_3. La reducción de Nb_3I_8 (estructuralmente análogo a Nb_3Cl_8) con Nb en un tubo sellado a 1200 K da Nb_6I_{11}. La fórmula puede escribirse como $[Nb_6I_8]I_{6/2}$ que indica que las unidades $[Nb_6I_8]^{3+}$ están conectadas por yoduros compartidos entre dos clústers. (La formulación iónica es meramente un formalismo.) El clúster $[Nb_6I_8]^{3+}$ consiste en un núcleo Nb_6 octaédrico, cada una de cuyas caras tiene un tope de yodo (Figura 22.6a). Los clústers están conectados en una red por puentes (Figura 22.6c). Otras dos familias de haluros son M_6X_{14} (por ejemplo, Nb_6Cl_{14}, Ta_6Cl_{14}, Ta_6I_{14}) y M_6X_{15} (por ejemplo, Nb_6F_{15}, Ta_6Cl_{15}, Ta_6Br_{15}). Sus fórmulas pueden escribirse como $[M_6X_{12}]X_{4/2}$ o $[M_6X_{12}]X_{6/2}$ mostrando que contienen unidades clúster $[M_6X_{12}]^{2+}$ y $[M_6X_{12}]^{3+}$, respectivamente (Figura 22.6b). Los clústers están conectados en una red tridimensional (M_6X_{15}, Figura 22.6c) o en una lámina bidimensional (M_6X_{14}, Figura 22.6d).

Los datos magnéticos muestran que los subhaluros presentan enlace metal-metal. El momento magnético de Nb_3Cl_8 es 1.86 μ_B por unidad Nb_3 (298 K) lo que indica un electrón desapareado. Esto puede razonarse de la manera siguiente:

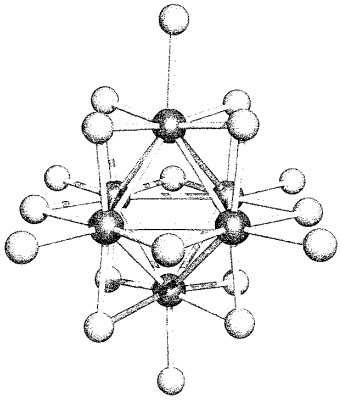


Fig. 22.7 Estructura (difracción de rayos X) de $[Nb_6Cl_{18}]^{3-}$ en la sal $[Me_4N]^+$ [F. W. Koknat *et al.* (1974) *Inorg. Chem.*, vol. 13, p. 295]. Código de colores: Nb, azul; Cl, verde.

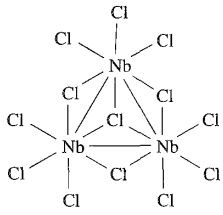
- 3 átomos de Nb proporcionan 15 electrones (Nb s^2d^3);
- 8 átomos de Cl proporcionan 8 electrones (esto es independiente del modo de enlace del Cl porque la formación de puentes se acoge a enlaces coordinados utilizando los pares solitarios del Cl);
- el número total de electrones de valencia es 23;
- se utilizan 22 electrones en 8 enlaces sencillos Nb–Cl y 3 Nb–Nb;
- sobra 1 electrón.

Los compuestos del tipo M_6X_{14} son diamagnéticos mientras que los compuestos M_6X_{15} tienen momentos magnéticos que corresponden a un electrón desapareado por clúster M_6. Si consideramos que M_6X_{14} contiene una unidad $[M_6X_{12}]^{2+}$, quedan 8 pares de electrones de valencia después de la distribución de 12 enlaces M–X, dando un orden de enlace de dos tercios por cada arista M–M (12 aristas). En M_6X_{15}, después de distribuir los electrones en 12 enlaces sencillos M–X, la unidad $[M_6X_{12}]^{3+}$ tiene 15 electrones de valencia para el enlace M–M; el paramagnetismo observado indica que un electrón desapareado queda sin utilizar. El momento magnético (por unidad hexametal) del Ta_6Br_{15}, por ejemplo, depende de la temperatura: $\mu_{ef} = 2.17\ \mu_B$ a 623 K, $1.73\ \mu_B$ a 222 K y $1.34\ \mu_B$ a 77 K.

Hay también una familia de clústers discretos $[M_6X_{18}]^{n-}$ (M = Nb, Ta; X = Cl, Br, I). Por ejemplo, la reacción de Nb_6Cl_{14} con KCl a 920 K produce $K_4[Nb_6Cl_{18}]$. El ion $[Nb_6Cl_{18}]^{4-}$ se oxida con I_2 a $[Nb_6Cl_{18}]^{3-}$ o con Cl_2 a $[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$. Los iones $[M_6X_{18}]^{n-}$ son estructuralmente similares (Figura 22.7) y la relación entre la estructura del ion discreto, la del ion $[M_6Cl_{12}]^{n+}$ (Figura 22.6b) y la de los clústers Zr_6 (por ejemplo, Figura 22.4a) es clara.

Ejemplo resuelto 22.1 Estructura de los haluros de Nb

Parte de la estructura en estado sólido de Nb_3Cl_8 se muestra a continuación. Explicar cómo esta estructura está de acuerdo con la estequiometría del compuesto.



El diagrama representa parte de una estructura extendida. Los átomos de Cl «terminales» se comparten entre las unidades: 6 se comparten entre 2 unidades y 3 se comparten entre 3 unidades.

Por unidad Nb_3, el número de átomos de Cl

$$= 4 + (6 \times \tfrac{1}{2}) + (3 \times \tfrac{1}{3}) = 8$$

Así, la estequiometría del compuesto = Nb_3Cl_8.

Ejercicios de autoevaluación

La respuesta a estas cuestiones puede encontrarse en la última subsección.

1. La estructura en estado sólido de NbI_4 consiste en octaedros que comparten extremos. Explicar cómo está de acuerdo esta descripción con la estequiometría del compuesto.
2. La fórmula de Nb_3I_{11} puede escribirse como $[Nb_3I_8]I_{6/2}$. Explicar cómo puede traducirse esto en una descripción de la estructura en estado sólido del compuesto.

22.7 Grupo 6: molibdeno y wolframio

Los metales

Las propiedades de Mo y W son similares. Ambos tienen punto de fusión y energía de atomización muy elevados (Tabla 5.2 y Figura 22.2). Los metales no son atacados en el aire a 298 K, pero reaccionan con O_2 a temperatura elevada para dar MO_3 y son fácilmente oxidados por los halógenos (*véase* a continuación). Incluso a 298 K, tiene lugar la oxidación a M(VI) con F_2 (Ecuación 22.27). El azufre reacciona con Mo o W (por ejemplo, Ecuación 22.28); otras fases de sulfuro del Mo se producen en diferentes condiciones.

$$M + 3F_2 \rightarrow MF_6 \qquad (M = Mo, W) \qquad (22.27)$$

$$M + 2S \xrightarrow{\Delta} MS_2 \qquad (M = Mo, W) \qquad (22.28)$$

Los metales son inertes frente a la mayor parte de ácidos pero son atacados rápidamente por álcalis fundidos en presencia de agentes oxidantes.

Molibdeno y wolframio exhiben un intervalo de estados de oxidación (Tabla 19.3) aunque las especies mononucleares sencillas no se conocen para todos los estados. La amplia química de Cr(II) y Cr(III) (*véase* Sección 21.7) no tiene homólogo en la

química de los metales más pesados del grupo 6 y, a diferencia de Cr(VI), Mo(VI) y W(VI) son oxidantes suaves. Como no se conoce el $W^{3+}(aq)$, no puede darse el potencial de reducción del par W(VI)/W(III), pero las Ecuaciones 22.29 y 22.30 comparan los sistemas de Cr y W a pH 0.

$$[Cr_2O_7]^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^\circ = +1.323\ V \tag{22.29}$$

$$H_2MoO_4 + 6H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Mo^{3+} + 4H_2O \qquad E^\circ = +0.1\ V \tag{22.30}$$

Los compuestos de molibdeno y wolframio son normalmente isomorfos y esencialmente isodimensionales.

Molibdeno(VI) y wolframio(VI)

Los hexafluoruros se forman por la Reacción 22.27 o por reacción de MoO_3 con SF_4 (recipiente sellado, 620 K) y WCl_6 con HF o SbF_3. MoF_6 (líquido incoloro, PE 307 K) y WF_6 (líquido volátil, amarillo pálido, PE 290 K) tienen estructura molecular (**22.13**) y se hidrolizan fácilmente. Los únicos hexahaluros, además de estos, que están bien establecidos son WCl_6 y WBr_6, ambos de color azul oscuro. El primero se prepara por calentamiento de W o WO_3 con Cl_2 y tiene una estructura molecular octaédrica; WBr_6 (también molecular) se prepara por la Reacción 22.31. WCl_6 y WBr_6 se hidrolizan fácilmente. La reacción de WF_6 con Me_3SiCl, o de WCl_6 con F_2 da derivados halogenados mixtos, por ejemplo *cis*- y *trans*-WCl_2F_4 y *mer*- y *fac*-WCl_3F_3.

(22.13)

$$W(CO)_6 + 3Br_2 \rightarrow WBr_6 + 6CO \tag{22.31}$$

Los oxohaluros MOX_4 (M = Mo, X = F, Cl; M = W, X = F, Cl, Br) y MO_2X_2 (M = Mo, W; X = F, Cl, Br) pueden prepararse por varias rutas, por ejemplo la Ecuación 22.32. La reacción de MO_3 con CCl_4 da MO_2Cl_2; WO_2Cl_2 se descompone al calentar (Ecuación 22.33). Los oxohaluros se hidrolizan fácilmente.

$$\left.\begin{array}{l} M + O_2 + F_2 \\ MOCl_4 + HF \\ MO_3 + F_2 \end{array}\right\} \rightarrow MOF_4 \qquad (M = Mo, W) \tag{22.32}$$

$$2WO_2Cl_2 \xrightarrow{450\text{-}550\ K} WO_3 + WOCl_4 \tag{22.33}$$

Los sólidos son poliméricos, por ejemplo $MoOF_4$ contienen cadenas de octaedros $MoOF_5$ unidos por puentes Mo–F–Mo; en $WOCl_4$ hay puentes W–O–W. La estructura en capas de WO_2Cl_2 está relacionada con la de SnF_4 (**13.12**): cada capa comprende unidades WO_4Cl_2 (**22.14**) con puentes y la red puede actuar como un huésped de intercalación.

APLICACIONES

Cuadro 22.4 Ventanas «inteligentes» electrocrómicas

En una célula electrocrómica, el paso de carga origina que un electrodo cambie de color; al invertir el flujo de carga, se invierte el cambio de color. Si se deposita una capa del electrodo en la superficie de un vidrio, pueden generarse ventanas o espejos electrocrómicos que se utilizan para reducir la transmisión de luz cuando la intensidad de la luz supera los límites adecuados. El diseño de ventanas electrocrómicas es un tema actual de investigación de los principales fabricantes de vidrios y el WO_3 desempeña un papel fundamental. Un ejemplo de diseño para una ventana es el siguiente:

El $Li_xV_2O_5$ es un compuesto no estequiométrico ($x \approx 1$) y actúa como reserva de átomos de Li. Cuando se aplica un pequeño potencial a través de la célula, los iones Li^+ migran desde el electrolito del polímero de litio a la capa de WO_3 formando un bronce de wolframio (*véase* Ecuación 22.42 y discusión). Su formación tiene como resultado un cambio de color de incoloro a azul.

Bibliografía adicional

J. M. Bell, I. L. Skryabin and A. J. Koplick (2001) *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 68, p. 239–«Películas electrocrómicas de gran superficie-preparación y rendimiento».

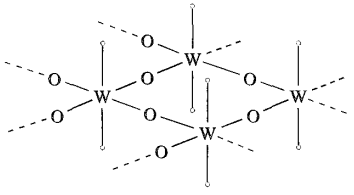
M. Green (1996) *Chemistry & Industry*, p. 643–«La promesa de los sistemas electrocrómicos».

R. J. Mortimer (1997) *Chemical Society Reviews*, vol. 26, p. 147–«Materiales electrocrómicos».

APLICACIONES

Cuadro 22.5 MoS_2: un lubricante sólido

Después de la purificación y conversión en el polvo de tamaño adecuado, el mineral *molibdenita*, MoS_2, tiene muchas aplicaciones comerciales como lubricante sólido. Se utiliza para reducir el desgaste y el rozamiento y puede soportar condiciones de trabajo de alta temperatura. Las propiedades lubricantes son consecuencia de la estructura en capas en estado sólido (compárese con el grafito), en la cual solo hay débiles fuerzas de van der Waals entre láminas S–Mo–S. Las aplicaciones de los lubricantes de MoS_2 van desde grasas y aceites para máquinas (utilizadas en equipos de ingeniería) hasta recubrimientos en elementos deslizantes.



○ = Cl

(22.14)

Los compuestos más importantes de Mo(VI) y W(VI) son los óxidos y los aniones molibdato y wolframato. El MoO_3 blanco (pf 1073 K) se prepara normalmente por la Reacción 22.34 y el WO_3 amarillo (pf 1473 K) por deshidratación del ácido wolfrámico (*véase* más abajo). Ambos óxidos están disponibles comercialmente.

$$MoS_2 \xrightarrow{\text{tostación con aire}} MoO_3 \qquad (22.34)$$

La estructura del MoO_3 consiste en capas de octaedros MoO_6 unidos; la disposición de las unidades MoO_6 es compleja y origina una red tridimensional única. Existen varios polimorfos de WO_3, todos basados en la red de ReO_3 (Figura 21.4). Se utilizan películas delgadas de WO_3 en ventanas electrocrómicas (Cuadro 22.4). Ninguno de los óxidos reacciona con ácidos, pero en álcali acuoso se producen iones $[MO_4]^{2-}$ o polioxometalato. La química de molibdatos y wolframatos es complicada y un área activa de investigación; las aplicaciones de los homo- y heteropolianiones son muy variadas.[†] Los molibdato(VI) y wolframato(VI) más sencillos son $[MoO_4]^{2-}$ y $[WO_4]^{2-}$, muchas de cuyas sales se conocen. Las sales de metales alcalinos, como Na_2MoO_4 y Na_2WO_4 (disponibles comercialmente como los dihidratos y productos de partida útiles en esta área de la química), se preparan disolviendo MO_3 (M = Mo, W) en disolución acuosa de hidróxidos metálicos alcalinos. A partir de disoluciones *fuertemente ácidas* de estos molibdatos y wolframatos, se pueden aislar «ácido molíbdico» y «ácido wolfrámico», amarillos. Los ácidos molíbdico y wolfrámico cristalinos se formulan como $MoO_3 \cdot 2H_2O$ y $WO_3 \cdot 2H_2O$ y poseen estructuras en capas que consisten en octaedros $MO_5(H_2O)$ que comparten vértices, con moléculas adicionales de H_2O situadas entre las capas. En las sales cristalinas, los iones $[MO_4]^{2-}$ son discretos y tetraédricos. En medio ácido y dependiendo del pH, tiene lugar la condensación para dar polianiones, por ejemplo Reacción 22.35.

$$7[MoO_4]^{2-} + 8H^+ \rightarrow [Mo_7O_{24}]^{6-} + 4H_2O \qquad pH \approx 5 \qquad (22.35)$$

La Figura 22.8a muestra la estructura de $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ y los rasgos estructurales, comunes a otros molibdatos y wolframatos polinucleares, son que:

- la jaula se mantiene por puentes de oxígeno y no hay enlace metal-metal;
- la jaula está construida a partir de unidades octaédricas MO_6 conectadas por átomos de oxígeno compartidos.

Como consecuencia de este último punto, la estructura puede representarse como octaedros unidos, más o menos de la misma manera que la estructura de los silicatos se describe como tetraedros conectados (*véase* y). La Figura 22.8b muestra dicha representación para $[Mo_7O_{24}]^{6-}$; cada vértice corresponde a un átomo de O en la Figura 22.8a. Controlando el pH o trabajando en medio no acuoso, pueden aislarse sales de otros molibdatos y wolframatos. Una de las más sencillas es $[M_6O_{19}]^{2-}$ (M = Mo, W) que es isoestructural de $[M_6O_{19}]^{8-}$ (M = Nb, Ta) y posee la *estructura de Lindqvist* (Figura 22.8c). Para el wolframio, el sistema en disolución es más complicado que para el molibdeno y supone equilibrios con especies W_7, W_{10}, W_{11} y W_{12}; el anión de nuclearidad más baja, $[W_7O_{24}]^{6-}$, es isoestructural de $[Mo_7O_{24}]^{6-}$. Pueden aislarse sales mediante el control cuidadoso del pH y, en condiciones no acuosas, pueden cristalizarse sales de poliwolframatos desconocidas en disolución acuosa.

Los *heteropolianiones* han sido bien estudiados y tienen muchas aplicaciones, por ejemplo como catalizadores. Son importantes dos familias:

- los aniones α-Keggin,[‡] $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (M = Mo, W; por ejemplo X = P o As, $n = 3$; X = Si, $n = 4$; X = B, $n = 5$);
- los aniones α-Dawson, $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ (M = Mo, W; por ejemplo X = P o As, $n = 6$).

[†] Para una perspectiva de las aplicaciones, *véase*: J. T. Rhule, C. L. Hill and D. A. Judd (1998) *Chemical Reviews*, vol. 98, p. 327; D. E. Katsoulis (1998) *Chemical Reviews*, vol. 98, p. 359.

[‡] El prefijo α distingue el tipo estructural que se discute aquí, de otros isómeros; el primer ejemplo, $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, fue citado en 1826 por Berzelius y su estructura dilucidada por difracción de rayos X en 1993 por J.F. Keggin.

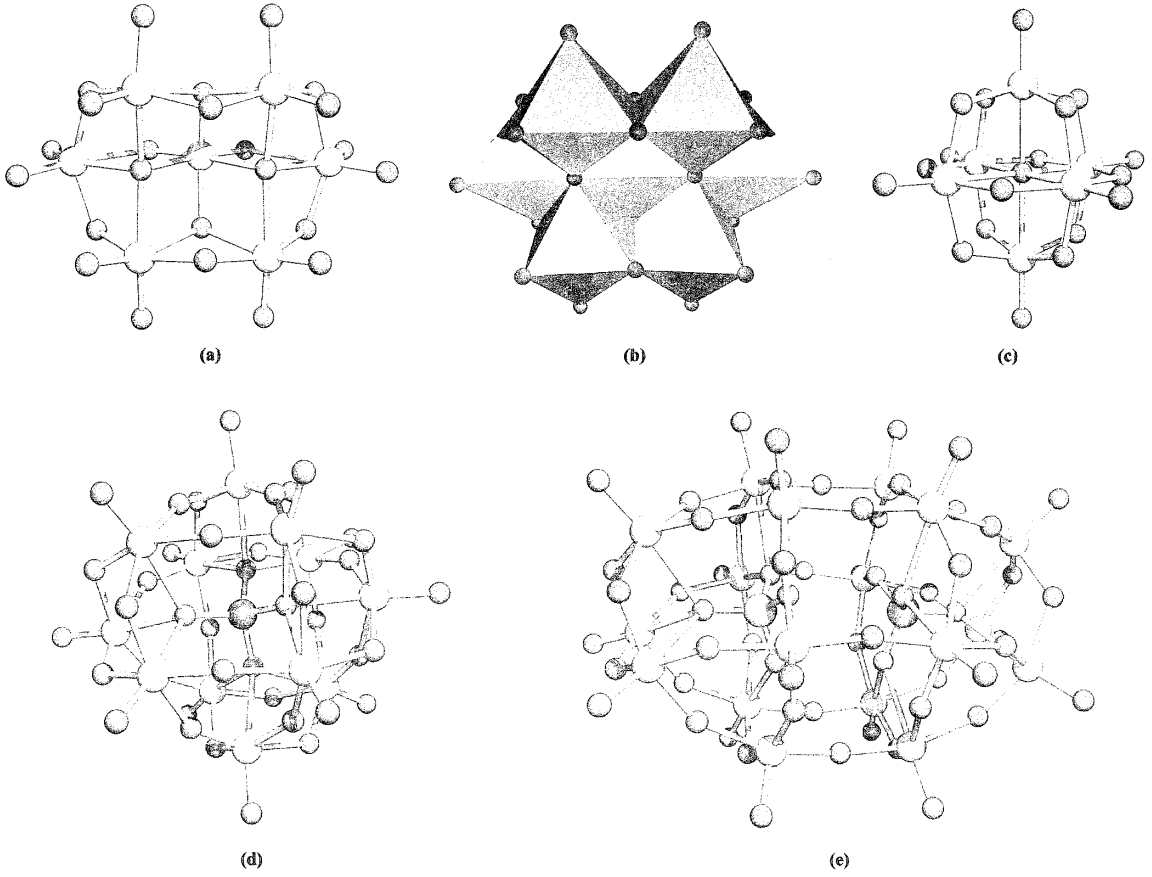


Fig. 22.8 (a) Estructura de $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ en la sal $[H_3N(CH_2)_2NH_2(CH_2)NH_3]^{3+}$ [P. Roman *et al.* (1992) *Polyhedron*, vol. 11, p. 2027]; (b) el ion $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ representado como siete bloques de construcción octaédricos (estos pueden ser generados en el diagrama (a) conectando los átomos de O); (c) estructura de $[W_6O_{19}]^{2-}$ determinada para la sal $[W(CN^tBu)_7]^{2+}$ [W. A. LaRue *et al.* (1980) *Inorg. Chem.*, vol. 19, p. 315]; (d) estructura del ion α-Keggin $[SiMo_{12}O_{40}]^{2+}$ en la sal de guanidinio (el átomo de Si se muestra en azul oscuro) [H. Ichida *et al.* (1980) *Acta Crystallogr., Set. B*, vol. 36, p. 2382]; (e) estructura de $[H_3S_2Mo_{18}O_{62}]^{5-}$ (en la sal $[^nBu_4N]^+$) formado por reducción del anión α-Dawson $[S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$ (se omiten los átomos de H) [R. Neier *et al.* (1995) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 2521]. Código de colores: Mo y W, gris pálido; O, rojo; Si, azul; S, amarillo.

Las Ecuaciones 22.36 y 22.37 muestran síntesis típicas de los iones α-Keggin; todos los iones son análogos estructuralmente (Figura 22.8d) con el heteroátomo en posición tetraédrica en el centro de la jaula de polioxometalato. La construcción de la jaula a partir de unidades octaédricas MO_6 unidas por oxígeno queda patente en la Figura 22.8d.

$$[HPO_4]^{2-} + 12[WO_4]^{2-} + 23H^+ \rightarrow [PW_{12}O_{40}]^{3-} + 12H_2O \quad (22.36)$$

$$[SiO_3]^{2-} + 12[WO_4]^{2-} + 22H^+ \rightarrow [SiW_{12}O_{40}]^{4-} + 11H_2O \quad (22.37)$$

Los aniones α-Dawson de Mo se forman espontáneamente en disoluciones que contienen $[MoO_4]^{2-}$ y fosfatos o arseniatos a pH adecuado, pero la formación de las correspondientes especies wolframato es más lenta y requiere un exceso de fosfato o arseniato. La estructura de jaula α-Dawson puede verse como la condensación de dos iones α-Keggin con pérdida de seis unidades MO_3 (compárense las Figuras 22.8d y 22.8e). La estructura mostrada en la Figura 22.8e es la de $[H_3S_2Mo_{18}O_{62}]^{5-}$, un producto protonado de la reducción de cuatro electrones del ion α-Dawson $[S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$; aparte de los cambios en la longitud de enlace, la jaula permanece inalterada por la adición de electrones. Análogamente, la reducción de los iones α-Keggin tiene lugar sin grandes cambios estructurales. La reducción convierte algunos de los centros M(VI) a M(V) y va acompañada por un cambio de color a azul intenso; de ahí que los aniones Keggin y Dawson reducidos se denominen *azules heteropoli*.

Los heteropolianiones con jaulas incompletas, aniones *lacunarios*, pueden prepararse en condiciones de pH controladas, por ejemplo a pH ≈ 1, puede prepararse $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (Ecuación 22.36) mientras que a pH ≈ 2, puede formarse $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$.

APLICACIONES

Cuadro 22.6 Aplicaciones catalíticas del MoO_3 y los molibdatos

Los catalizadores de molibdeno se utilizan para facilitar una serie de transformaciones orgánicas que incluyen benceno a ciclohexano, etilbenceno a estireno y propileno a acetona.

El acrilonitrilo (utilizado en la fabricación de fibras acrílicas, resinas y cauchos) se obtiene comercialmente a gran escala por la reacción:

$$CH_2{=}CHCH_3 + NH_3 + \tfrac{3}{2}O_2 \xrightarrow{\text{catalizador de bismuto-molibdato}} CH_2{=}CHCN + 3H_2O$$

El catalizador de bismuto-molibdato funciona proporcionando lugares Bi–O y Mo=O íntimamente asociados. Las posiciones Bi–O están involucradas en la reparación de hidrógenos α (*véase* estructura 23.38) mientras que los enlaces Mo=O interaccionan con el alqueno presente y se involucran en la activación del NH_3 y en la formación de enlaces C–N.

En el **Cuadro 11.2** se describieron métodos de desulfuración de gases efluentes. Una combinación de MoO_3 y CoO en soporte de alúmina activada actúa como un catalizador efectivo para la desulfuración de productos del petróleo y del carbón. Este sistema catalizador tiene una aplicación generalizada en un proceso que contribuye considerablemente a reducir las emisiones de SO_2.

Bibliografía adicional

R. K. Grasselli (1986) *Journal of Chemical Education*, vol. 63, p. 216–«Oxidación y amoxidación selectiva de olefinas por catálisis heterogénea».

J. Haber and E. Lalik (1997) *Catalysis Today*, vol. 33, p. 119–«Reconsideración de las propiedades catalíticas del MoO_3».

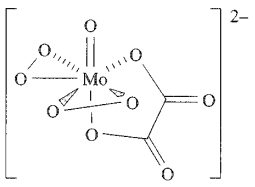
Los iones lacunarios actúan como ligandos por coordinación a través de los átomos de *O* terminales; entre los complejos están $[PMo_{11}VO_{40}]^{4-}$, $[(PW_{11}O_{39})Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)]^{4-}$ y $[(PW_{11}O_{39})Rh_2(O_2CMe)_2\text{-}(DMSO)_2]^{5-}$.

La formación de complejos mononucleares de Mo(VI) y W(VI) es limitada. Los complejos sencillos incluyen los octaédricos $[WOF_5]^-$ y *cis*-$[MoF_4O_2]^{2-}$. Se han aislado sales de $[MoF_7]^-$ (Ecuación 22.38) y $[MoF_8]^{2-}$ (Ecuación 22.39).

$$MoF_6 + [Me_4N]F \xrightarrow{MeCN} [Me_4N][MoF_7] \qquad (22.38)$$

$$MoF_6 + 2KF \xrightarrow{\text{en } HF_2} K_2[MoF_8] \qquad (22.39)$$

El ligando peroxo, $[O_2]^{2-}$, forma una serie de complejos con Mo(VI) y W(VI), por ejemplo $[M(O_2)_2(O)(ox)]^{2-}$ (M = Mo, W) es bipiramidal pentagonal (22.15) y $[Mo(O_2)_4]^{2-}$ es dodecaédrico. Algunos complejos peroxo de Mo(VI) catalizan la epoxidación de alquenos.



(22.15)

Molibdeno(V) y wolframio(V)

Los pentahaluros conocidos son MoF_5 amarillo, WF_5 amarillo, $MoCl_5$ negro, WCl_5 verde oscuro y WBr_5 negro, todos sólidos a 298 K. Los pentafluoruros se preparan calentando MoF_6 con Mo (o WF_6 con W, Ecuación 22.40), pero ambos se desproporcionan al calentar (Ecuación 22.41).

$$5WF_6 + W \xrightarrow{\Delta} 6WF_5 \qquad (22.40)$$

$$2MF_5 \xrightarrow{\Delta,\ T\ K} MF_6 + MF_4 \qquad (22.41)$$

$$M = Mo,\ T > 440\ K;\ M = W,\ T > 320\ K$$

La combinación directa de los elementos en condiciones controladas da $MoCl_5$ y WCl_5. Los pentafluoruros MoF_5 y WF_5 son tetraméricos en el sólido e isoestructurales de NbF_5 y TaF_5 (22.5); $MoCl_5$ y WCl_5 son diméricos y similares estructuralmente a $NbCl_5$ y $TaCl_5$ (22.6). Los pentahaluros son paramagnéticos, lo que indica poca o ninguna interacción metal-metal.

Los *bronces de wolframio* contienen M(V) y M(VI) y se forman por reducción en fase vapor de WO_3 con metales alcalinos, reducción de Na_2WO_4 con H_2 a 800-1000 K o por la Reacción 22.42.

$$\frac{x}{2}Na_2WO_4 + \frac{3-2x}{3}WO_3 + \frac{x}{6}W \xrightarrow{1120\ K} Na_xWO_3 \qquad (22.42)$$

Los bronces de wolframio son materiales inertes M_xWO_3 ($0 < x < 1$) con estructura de perovsquita defectuosa (Figura 5.23). El color depende de *x*: dorado para $x \approx 0.9$, rojo para $x \approx 0.6$, violeta para $x \approx 0.3$. Los bronces con $x > 0.25$ presentan conductividad metálica debido a una estructura semejante a bandas asociada con centros de W(V) y W(VI) en la red; los de $x < 0.25$ son semiconductores (*véase* Capítulo 23). Se forman compuestos similares con Mo, Ti y V.†

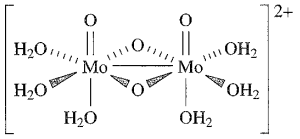
El estudio que se hace aquí de los complejos de Mo(V) y W(V) se limita a especies mononucleares; es común la coordinación octaédrica. Los aniones halogenados incluyen $[MoF_6]^-$ (Ecuación 22.43), $[WF_6]^-$, $[MoCl_6]^-$ y $[WF_8]^{3-}$ (Ecuación 22.44).

† *Véase* por ejemplo: C. X. Zhou, Y. X. Wang, L. Q. Yang and J. H. Lin (2001) *Inorganic Chemistry*, vol. 40, p. 1521–«Síntesis de bronces de molibdeno hidratados por reducción de MoO_3 con $NaBH_4$».

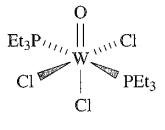
$$MoF_6 \text{ (en exceso)} \xrightarrow{\text{KI en } SO_2 \text{ líquido}} K[MoF_6] \qquad (22.43)$$

$$W(CO)_6 \xrightarrow{\text{KI en } IF_5} K_3[WF_8] \qquad (22.44)$$

El tratamiento de WCl_5 con HCl concentrado conduce a $[WOCl_5]^{2-}$; $[WOBr_5]^{2-}$ se forma cuando $[W(O)_2(ox)_2]^{3-}$ reacciona con HBr acuoso. La disolución de $[MoOCl_5]^{2-}$ en ácido acuoso produce $[Mo_2O_4(H_2O)_6]^{2+}$ amarillo (**22.16**) que es diamagnético, consistente con un enlace sencillo Mo–Mo. Se conocen varios complejos $[MOCl_3L_2]$, por ejemplo $WOCl_3(THF)_2$ (un producto de partida útil porque los ligandos THF son lábiles), $[WOCl_3(PEt_3)_2]$ (**22.17**) y $[MoOCl_3(bpy)]$. Se observan números de coordinación elevados en $[Mo(CN)_8]^{3-}$ y $[W(CN)_8]^{3-}$, formados por oxidación de $[M(CN)_8]^{4-}$ utilizando Ce^{4+} o $[MnO_4]^-$; la geometría de coordinación depende del catión, lo que pone de manifiesto la pequeña diferencia de energía entre las estructuras dodecaédrica y antiprismática cuadrada.



(22.16)



(22.17)

Molibdeno(IV) y wolframio(IV)

Se conocen los haluros binarios MX_4 de M = Mo, W y X = F, Cl y Br; WI_4 existe pero no está del todo caracterizado. Las Ecuaciones 22.45 y 22.46 muestran síntesis representativas.

$$MoO_3 \xrightarrow{H_2,\ 730\ K} MoO_2 \xrightarrow{CCl_4,\ 520\ K} MoCl_4 \qquad (22.45)$$

$$WCl_6 \xrightarrow{W(CO)_6,\ \text{reflujo en clorobenceno}} WCl_4 \qquad (22.46)$$

El fluoruro de wolframio(IV) es polimérico y los datos de espectroscopía Raman muestran asimismo una estructura polimérica para MoF_4. Existen tres polimorfos de $MoCl_4$: el α-$MoCl_4$ tiene la estructura de $NbCl_4$ (**22.11**) y, a 520 K, se transforma a la forma β que contiene unidades Mo_6Cl_{24} cíclicas; se desconoce la estructura del tercer polimorfo. El cloruro de wolframio(IV) (estructura semejante a α-$MoCl_4$) es un producto de partida útil en la química del W(IV) y estados de oxidación inferiores. Todos los tetrahaluros son sensibles al aire y a la humedad.

La reducción de MO_3 (M = Mo, W) con H_2 da MoO_2 y WO_2 que adoptan la estructura del rutilo (Figura 5.21), distorsionada (como en NbO_2) por emparejamiento de centros metálicos; en MoO_2 las distancias Mo–Mo son 251 y 311 pm. Los óxidos no se disuelven en ácidos no oxidantes. El sulfuro de molibdeno(IV) (Ecuación 22.28) tiene una estructura en capas y se utiliza como lubricante (*véase* [illegible]).

El molibdeno(IV) se estabiliza en disolución ácida como $[Mo_3(\mu_3\text{-}O)(\mu\text{-}O)_3(H_2O)_9]^{4+}$ rojo (Figura 22.9) que se forma por reducción de $Na_2[MoO_4]$ o por oxidación de $[Mo_2(H_2O)_8]^{4+}$.

Se conocen los complejos halogenados $[MX_6]^{2-}$ (M = Mo, W; X = F, Cl, Br) aunque $[WF_6]^{2-}$ ha sido poco estudiado. Ajustando las condiciones de la Reacción 22.43 (es decir, tomando una relación molar MoF_6/I^- (1 : 2) y eliminando el I_2 conforme se va obteniendo), puede aislarse $K_2[MoF_6]$. Pueden prepararse sales de $[MoCl_6]^{2-}$ partiendo de $MoCl_5$, por ejemplo $[NH_4]_2[MoCl_6]$ calentando $MoCl_5$ con NH_4Cl. Se conocen muchas sales de $[WCl_6]^{2-}$ (por ejemplo, Reacción 22.47) pero el ion se descompone en contacto con el agua.

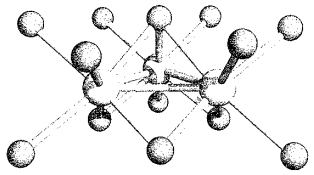


Fig. 22.9 Estructura de $[Mo_3(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}O)_3(H_2O)_9]^{4+}$ determinada por difracción de rayos X para la sal hidratada $[4\text{-}MeC_6H_4SO]^-$; los átomos de H se omiten de los ligandos H_2O en posición terminal. Las distancias Mo–Mo están en el rango 247-249 pm. [D. T. Richens *et al.* (1989) *Inorg. Chem.*, vol. 28, p. 1394]. Código de colores: Mo, gris pálido; O, rojo.

$$2M[WCl_6 \xrightarrow{550\ K} M_2[WCl_6] + WCl_6 \quad (M = \text{metal del grupo 1}) \qquad (22.47)$$

La reducción de H_2WO_4 con Sn en HCl en presencia de K_2CO_3 conduce a $K_4[W_2(\mu\text{-}O)Cl_{10}]$; el anión es estructuralmente similar a $[Ta_2(\mu\text{-}O)F_{10}]^{2-}$ (Figura 22.5a).

Es común la geometría octaédrica para los complejos de Mo(IV) y W(IV), cuya síntesis supone con frecuencia la reducción, mediada por el ligando, del centro metálico, por ejemplo las Reacciones 22.48 y 22.49.

$$WOCl_4 + 3Ph_3P \rightarrow \textit{trans}\text{-}[WCl_4(PPh_3)_2] + Ph_3PO \qquad (22.48)$$

$$MoCl_5 \xrightarrow{\text{exceso py o bpy}} \begin{cases} MoCl_4(py)_2 \\ MoCl_4(bpy) \end{cases} \qquad (22.49)$$

La sal $K_4[Mo(CN)_8]\cdot 2H_2O$ fue el primer ejemplo (en 1939) de un complejo de coordinación 8 (dodecaédrico). Sin embargo, los estudios de una serie de sales de $[Mo(CN)_8]^{4-}$ y $[W(CN)_8]^{4-}$ revelan una dependencia del catión, encontrándose tanto aniones dodecaédricos como antiprismático-cuadrados. Las sales $K_4[M(CN)_8]$ se forman por reacción de K_2MO_4, KCN y KBH_4 en presencia de ácido acético; los iones $[M(CN)_8]^{4-}$ son inertes cinéticamente con respecto a la sustitución de ligandos (*véase* [illegible]), pero pueden oxidarse a $[M(CN)_8]^{3-}$ como se describió anteriormente.

Molibdeno(III) y wolframio(III)

Se conocen todos los haluros binarios de Mo(III) y W(III) excepto WF_3. Los haluros de Mo(III) se preparan por reducción de un haluro de estado de oxidación superior. La reducción de $MoCl_5$ con H_2 a 670 K da $MoCl_3$ que tiene una estructura en capas similar a la de $CrCl_3$ pero distorsionada y en la que el emparejamiento de átomos metálicos (Mo–Mo = 276 pm) hace que sea diamagnética. Los «haluros de W(III)», preparados por halogenación controlada de un haluro inferior, contienen unidades clúster (*véanse* Ecuaciones 22.55 y 22.56).

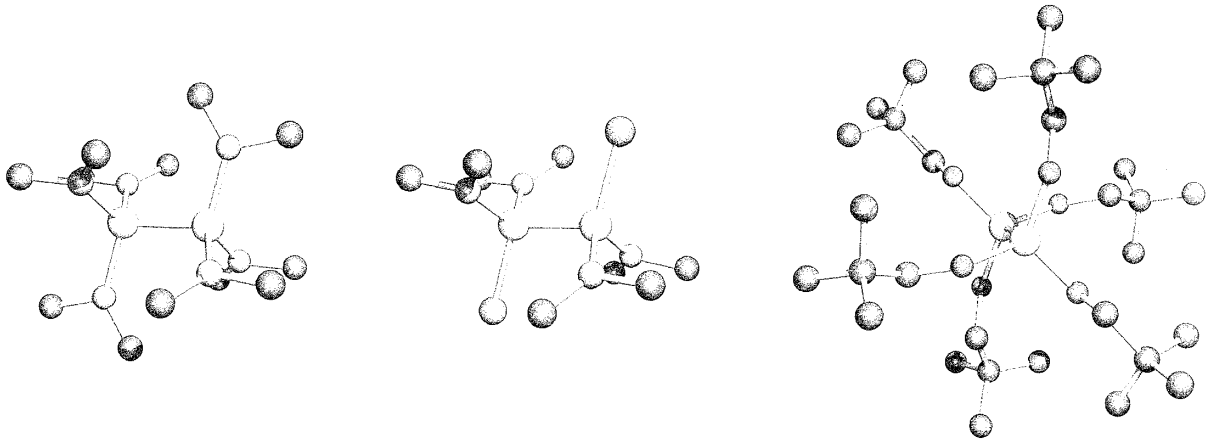
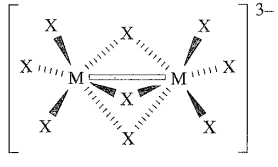


Fig. 22.10 Estructura alternada (difracción de rayos X) de (a) $Mo_2(NMe_2)_6$ [M. H. Chisholm *et al.* (1976) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 98, p. 4469], (b) $Mo_2Cl_2(NMe_2)_4$ [M. Akiyama *et al.* (1977) *Inorg. Chem.*, vol. 16, p. 2407] y (c) $Mo_2(OCH_2{}^tBu)_6$ [M. H. Chisholm *et al.* (1977) *Inorg. Chem.*, vol. 16, p. 1801]. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad; código de colores: Mo, gris pálido; N, azul; O, rojo; C, gris; Cl, verde.

A diferencia de Cr(III) (*véase* [illegible]), los complejos mononucleares de Mo(III) y W(III) son raros (en especial este último) y se da una tendencia creciente para el enlace M–M en el estado M(III). La reducción electrolítica de MoO_3 en HCl concentrado da $[MoCl_5(H_2O)]^{2-}$ y $[MoCl_6]^{3-}$, cuyas sales rojas de K^+ son estables en aire seco pero se hidrolizan fácilmente a $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$, uno de los pocos iones acuo sencillos de los metales más pesados. Variando las condiciones de reacción, se forma $[Mo_2Cl_9]^{3-}$ en lugar de $[MoCl_6]^{3-}$, pero la reducción de WO_3 en HCl concentrado da siempre $[W_2Cl_9]^{3-}$; $[WX_6]^{3-}$ no ha sido aislado. $[MoF_6]^{3-}$ y $[MoCl_6]^{3-}$ son paramagnéticos, con momentos magnéticos cercanos a 3.8 μ_B ($\approx \mu$(solo espín) para d^3). Los iones $[M_2X_9]^{3-}$ adoptan una estructura **22.18**; los datos magnéticos y las distancias M–M (de sales cristalinas) son consistentes con enlace metal-metal. El ion $[W_2Cl_9]^{3-}$ es diamagnético, lo que indica un enlace triple W≡W que está de acuerdo con una distancia de enlace corta de 242 pm; la oxidación (Ecuación 22.50) a $[W_2Cl_9]^{2-}$ hace que el enlace W–W se alargue a 254 pm, consistente con un orden de enlace más bajo de 2.5.

$$2[W_2Cl_9]^{3-} + Cl_2 \rightarrow 2[W_2Cl_9]^{2-} + 2Cl^- \qquad (22.50)$$



(22.18)

En $Cs_3[Mo_2X_9]$, la longitud de enlace Mo–Mo es 266 pm (X = Cl) y 282 pm (X = Br); estos datos y los momentos magnéticos a 298 K de 0.6 μ_B (X = Cl) y 0.8 μ_B (X = Br) por Mo, indican una apreciable interacción Mo–Mo pero con un orden de enlace <3. Esto contrasta con $[Cr_2X_9]^{3-}$, en el cual no hay enlace Cr–Cr (Sección 21.7).

En la química de Mo(III) y W(III), son comunes los enlaces triples Mo≡Mo y W≡W ($\sigma^2\pi^4$, *véase* [illegible]) y se ha prestado mucha atención a los derivados con ligandos amido y alcoxi, por ejemplo como precursores de materiales en estado sólido. La reacción de $MoCl_3$ (o $MoCl_5$) o WCl_4 con $LiNMe_2$ da $Mo_2(NMe_2)_6$ o $W_2(NMe_2)_6$, respectivamente. Ambos poseen estructura alternada (Figura 22.10a) con longitudes de enlace M–M de 221 (Mo) y 229 pm (W) típicas de triple enlace. La orientación de los grupo NMe_2 en estado sólido sugiere que los enlaces M–N contienen contribuciones π metal *d*-nitrógeno *p*. También se observa conformación alternada, enlace Mo–Mo corto y enlaces Mo–N acortados en $Mo_2Cl_2(NMe_2)_4$ (Figura 22.10b); éste y el análogo de W se preparan por reacción de $M_2(NMe_2)_6$ con Me_3SiCl. $M_2(NMe_2)_6$ y $M_2Cl_2(NMe_2)_4$ (M = Mo, W), sensibles al aire y a la humedad, son precursores de muchos derivados entre ellos los compuestos alcoxi (Ecuación 22.51 y Figura 22.10c); los compuestos $[W_2(OR)_6]$ son menos estables que sus análogos de Mo. Se ha desarrollado una química extensa de los derivados alcoxi.[†]

$$Mo_2(NMe_2)_6 \xrightarrow{ROH} Mo_2(OR)_6 \qquad (22.51)$$

(R debe ser voluminoso, por ejemplo ^tBu, ^iPr, $CH_2{}^tBu$)

[†] Por ejemplo, *véase*: M. H. Chisholm, D. M. Hoffman and J. C. Huffman (1985) *Chemical Society Reviews*, vol. 14, p. 69; M. H. Chisholm (1995) *Chemical Society Reviews*, vol. 24, 79; M. H. Chisholm (1996) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 1781.

Molibdeno(II) y wolframio(II)

A excepción de los complejos organometálicos y ciano, se conocen pocas especies mononucleares de Mo(II) y W(II). El ion $[Mo(CN)_7]^{5-}$, bipiramidal pentagonal, se forma por reducción de $[MoO_4]^{2-}$ con H_2S en presencia de $[CN]^-$; en $[MoBr(CN^tBu)_6]^+$, prismático trigonal con cortes (Ecuación 22.52), el ligando Br^- ocupa la posición cortes.

$$[MoBr_2(CO)_4 + 6\,^tBuNC \rightarrow [MoBr(CN^tBu)_6]Br + 4CO \quad (22.52)$$

Los haluros binarios de M(II) (M = Mo, W) se preparan por descomposición térmica de haluros superiores. La estructura de los dihaluros consiste en clústers $[M_6X_8]^{4+}$ (estructura semejante a $[Nb_6I_8]^{3+}$, Figura 22.6a) en los que cada átomo de M está unido a un átomo X adicional; los clústers están conectados en una red bidimensional en capas por puentes M–X–M, es decir, $[M_6X_8]X_2X_{4/2}$. Reacciones como 22.53 y 22.54 producen sales que contienen iones discretos $[M_6X_{14}]^{2-}$ (Figura 22.11a). El diamagnetismo de $[M_6X_{14}]^{2-}$ está de acuerdo con el enlace M–M y pueden distribuirse los enlaces sencillos M–M siguiendo un procedimiento de recuento de electrones similar al de $[Nb_6X_{12}]^{2+}$ y $[Ta_6X_{12}]^{2+}$ (*véase*).

$$MoCl_2 \xrightarrow{Et_4NCl\text{ en HCl dil., EtOH}} [Et_4N]_2[Mo_6Cl_{14}] \quad (22.53)$$

$$MoBr_2 \xrightarrow{CsBr,\ IBr,\ 325\ K} Cs_2[Mo_6Br_{14}] \quad (22.54)$$

Aunque los haluros de Mo(II) no se oxidan fácilmente, WCl_2 y WBr_2 (Ecuaciones 22.55 y 22.56) se oxidan para dar productos que contienen clústers $[W_6(\mu\text{-}Cl)_{12}]^{6+}$ o $[W_6(\mu_3\text{-}Br)_8]^{6+}$, haluros terminales y unidades $[Br_4]^{2-}$ puente. Las fórmulas de los productos indican si los clústers son discretos o están unidos.

$$[W_6Cl_8]Cl_2Cl_{4/2} \xrightarrow{Cl_2,\ 373\ K} [W_6Cl_{12}]Cl_6 \quad (22.55)$$

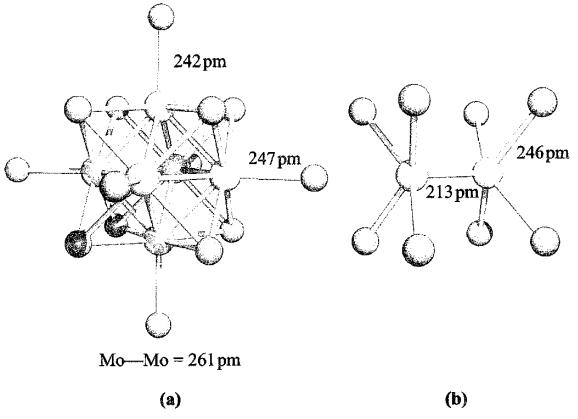
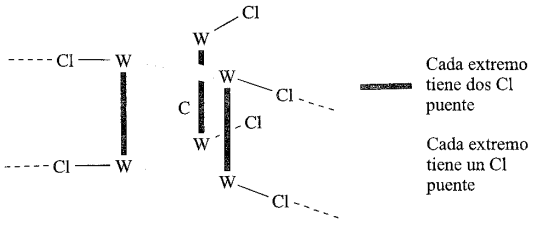


Fig. 22.11 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ en la sal $[Ph_4P]^+$ [M. A. White *et al.* (1994) *Acta Crystallogr., Sect. C*, vol. 50, p. 1087] y (b) $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ en el compuesto $[H_3NCH_2CH_2NH_3]_2[Mo_2Cl_8]\cdot 2H_2O$ [J. V. Brenic *et al.* (1969) *Inorg. Chem.*, vol. 8, p. 2698]. Código de colores: Mo, gris pálido; Cl, verde.

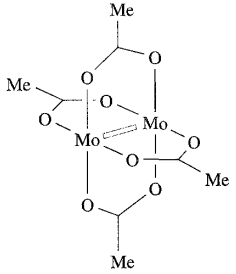
$$[W_6Br_8]Br_2Br_{4/2} \xrightarrow{Br_2,\ T < 420\ K} \begin{cases} [M_6Br_8]Br_6 \\ [W_6Br_8]Br_4(Br_4)_{2/2} \\ [W_6Br_8]Br_2(Br_4)_{4/2} \end{cases} \quad (22.56)$$

Cuando se calienta *al vacío* WBr_2 (es decir, $[W_6Br_8]Br_2Br_{4/2}$) con AgBr con un gradiente de temperatura de 925/915 K, los productos son $Ag_2[W_6Br_{14}]$ verde amarillento y $Ag[W_6Br_{14}]$ marrón-negro. Ambas sales de plata contienen aniones discretos similares estructuralmente a $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ (Figura 22.11a). La diferencia de color de los compuestos es característica del W en diferentes estados de oxidación; $[W_6Br_{14}]^{2-}$ y $[W_6Br_{14}]^-$ contienen formalmente W en estados de oxidación +2 y +2.17, respectivamente. A diferencia de los clústers haluro octaédricos de wolframio más comunes, el $W_6Cl_{16}C$ (formado en la reacción de W, WCl_5 y CCl_4 *al vacío* con un gradiente de temperatura de 1030/870 K) contiene un ejemplo de una unidad clúster prismático-trigonal centrada en el carbono. Las unidades clúster están conectadas en una lámina bidimensional (**22.19**) y puede formularse $[W_6Cl_{12}C]Cl_2Cl_{4/2}$.



(22.19)

Los compuestos que contienen una unidad $\{Mo{\equiv}Mo\}^{4+}$ están bien ilustrados en la química del Mo(II), aunque las especies con enlaces W≡W son difíciles de obtener. La descripción de un enlace cuádruple Mo≡Mo en función de los componentes σ, π y δ es análoga a la de un enlace Cr≡Cr (*véanse* y) y el efecto del componente δ que obliga a los ligandos a estar eclipsados se pone de manifiesto en la estructura de $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ (Figura 22.11b). Éste se prepara por la Secuencia de reacción 22.57, siendo el intermedio acetato $Mo_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4$ (**22.20**) un sintón útil en esta área de la química, por ejemplo Reacción 22.58. La sustitución de los ligandos Cl^- en $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ da una serie de derivados; la Ecuación 22.59 muestra ejemplos uno de los cuales supone la consiguiente oxidación del



(22.20)

Tabla 22.2 Longitud y orden de enlace Mo–Mo en especies seleccionadas de molibdeno.

Compuesto o ion‡	Distancia de enlace Mo–Mo/pm	Orden de enlace Mo–Mo	Notas
$Mo_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4$	209	4.0	Estructura **22.20**
$Mo_2(\mu\text{-}O_2CCF_3)_4$	209	4.0	Análogo a **22.20**
$[Mo_2Cl_8]^{4-}$	214	4.0	Figura 22.11b
$[Mo_2(\mu\text{-}SO_4)_4]^{4-}$	211	4.0	Análogo a **22.20**
$[Mo_2(\mu\text{-}SO_4)_4(H_2O)_2]^{3-}$	217	3.5	Contiene ligandos H_2O axiales
$[Mo_2(\mu\text{-}HPO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$	223	3.0	Contiene ligandos H_2O axiales

‡Los datos para aniones se refieren a sales de K^+; compárese con la Figura 22.11b donde los parámetros de $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ se refieren a la sal $[H_3NCH_2CH_2NH_3]^{2+}$. Para una perspectiva general de las longitudes de enlace Mo≡Mo, *véase*: F. A. Cotton, L. M. Daniels, E. A. Hillard and C. A. Murillo (2002) *Inorganics Chemistry*, vol. 41, p. 2466.

núcleo $\{Mo{\equiv}Mo\}^{4+}$. Los derivados que contienen puentes $[MeSO_3]^-$ y $[CF_3SO_3]^-$ son buenos precursores y pueden utilizarse para preparar $[Mo_2(NCMe)_8]^{4+}$, muy reactivo (Ecuación 22.60).

$$Mo(CO)_6 \xrightarrow{MeCO_2H} Mo_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4 \xrightarrow{KCl\ en\ HCl} [Mo_2Cl_8]^{4-} \quad (22.57)$$

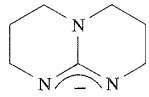
$$Mo_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4 \xrightarrow{LiMe\ en\ Et_2O} Li_4[Mo_2Me_8]\cdot 4Et_2O \quad (22.58)$$

$$\begin{array}{l} [Mo_2Cl_8]^{4-} \xrightarrow[\text{en presencia de}]{[HPO_4]^{2-}} [Mo_2(\mu\text{-}HPO_4)_4]^{2-} \\ \quad\downarrow [SO_4]^{2-} \\ [Mo_2(\mu\text{-}SO_4)_4]^{4-} \end{array} \quad (22.59)$$

$$[Mo_2(\mu\text{-}O_3SCF_3)_2(H_2O)_4]^{2+} \xrightarrow{MeCN} [Mo_2(NCMe)_8]^{4+} \quad (22.60)$$

Cada centro de Mo en estos derivados de Mo_2 posee un orbital vacío (como en la estructura **21.15**), pero no es sencillo formar aductos con bases de Lewis; «$[Mo_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4(H_2O)_2]$» no ha podido aislarse aunque se conocen las especies oxidadas $[Mo_2(\mu\text{-}SO_4)_4(H_2O)_2]^{3-}$ y $[Mo_2(\mu\text{-}HPO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$. Como resultado de la adición de piridina a $[Mo_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4]$ se obtiene un aducto inestable $[Mo_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4(py)_2]$ y puede prepararse uno más estable utilizando $[Mo_2(\mu\text{-}O_2CCF_3)_4]$.

No todos los derivados mencionados anteriormente contienen enlaces Mo≡Mo, por ejemplo la oxidación de la Reacción 22.59 tiene lugar con formación de $[Mo_2(\mu\text{-}HPO_4)_4]^{2-}$. La Tabla 22.2 recoge longitudes de enlace Mo–Mo en compuestos seleccionados y el orden de enlace se deduce del diagrama de niveles de energía en la Figura 21.15b; por ejemplo, $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ tiene una configuración $\sigma^2\pi^4\delta^2$ (Mo≡Mo), pero $[Mo_2(HPO_4)_4)^{2-}$ y $[Mo_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$ son $\sigma^2\pi^4$ (Mo=Mo). La oxidación del núcleo $[M_2]^{4+}$ (M=Mo o W) es más sencilla cuando el ligando puente es **22.21**. La disolución de $[Mo_2(\mathbf{22.21})_4]$ en CH_2Cl_2 tiene como resultado la oxidación de un electrón del núcleo $[Mo_2]^{4+}$ y la formación de $[Mo_2(\mathbf{22.21})_4Cl]$. Por el contrario, cuando $[W_2(\mathbf{22.21})_4]$ se disuelve en un disolvente cloroalcano, se oxida directamente a $[W_2(\mathbf{22.21})_4Cl_2]$, es decir, $[W_2]^{6+}$. Los datos de espectroscopía fotoelectrónica en fase gas (*véase*) demuestran que la ionización inicial de $[W_2(\mathbf{22.21})_4]$ requiere solo 339 kJ mol^{-1}. Lo bajo de este valor se puede apreciar simplemente comparándolo con el valor de EI_1 = 375.7 kJ mol^{-1} para el Cs, elemento con la primera energía de ionización más baja (*véase*).



(22.21)

Ejercicios de autoevaluación

1. Razonar por qué la longitud de enlace Mo–Mo aumenta (≈7 pm) cuando $[Mo_2(\mu\text{-}O_2CR)_4]$ (R = 2,4,6-^{i}Pr$_3$C$_6$H$_2$) experimenta una oxidación de un electrón.
[*Respuesta véase*: F. A. Cotton *et al.* (2002) *Inorg. Chem.*, vol. 41, p. 1639]

2. Razonar por qué las dos unidades $MoCl_4$ en $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ están eclipsadas. [*Respuesta véase* Figura 21.15 y discusión]

22.8 Grupo 7: tecnecio y renio

Los metales

Los metales más pesados del grupo 7, Tc y Re, son menos reactivos que el Mn. El tecnecio no se encuentra en la naturaleza (*véase*). Los metales en bloque se empañan lentamente en el aire, pero más finamente divididos Tc y Re arden con el O_2 (Ecuación 22.61) y reaccionan con los halógenos (*véase* a continuación). La reacción con azufre da TcS_2 y ReS_2.

$$4M + 7O_2 \xrightarrow{650\ K} 2M_2O_7 \quad (M = Tc, Re) \quad (22.61)$$

Los metales se disuelven en ácidos oxidantes (por ejemplo, HNO_3 concentrado) para dar $HTcO_4$ (ácido pertecnécico) y $HReO_4$ (ácido perrénico), pero son insolubles en HF o HCl.

Tecnecio y renio exhiben estados de oxidación de 0 a +7 (Tabla 19.3), aunque los estados de oxidación M(II) y más bajos están estabilizados por ligandos aceptores π como CO y no se

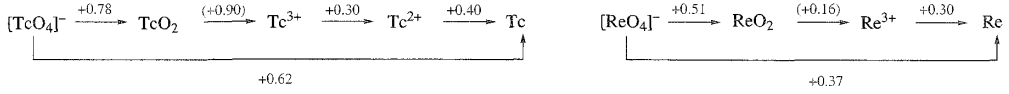


Fig. 22.12 Diagramas de potencial para tecnecio y renio en disolución acuosa a pH 0; compárese con el diagrama para el manganeso en la Figura 7.2.

verán más en esta sección. La química del Re está más desarrollada que la del Tc pero el interés en este último se ha extendido por el uso actual de sus compuestos en medicina nuclear. Hay diferencias considerables entre la química del Mn y la de los metales más pesados del grupo 7:

- la comparación de los diagramas de potencial de la Figura 22.12 con el del Mn (Figura 7.2) muestra que $[TcO_4]^-$ y $[ReO_4]^-$ son apreciablemente más estables con respecto a la reducción que $[MnO_4]^-$;
- los metales más pesados tienen menos química de cationes que el manganeso;
- la tendencia a la formación de enlaces M–M conduce a que las especies de elevada nuclearidad sean importantes para los metales más pesados.

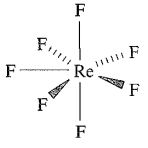
Estados de oxidación elevados de tecnecio y renio: M(VII), M(VI) y M(V)

El renio reacciona con F_2 para dar ReF_6 amarillo y ReF_7 dependiendo de las condiciones; el ReF_5 se prepara por la Reacción 22.62. La combinación directa de Tc y F_2 conduce a TcF_6 y TcF_5; no se conoce el TcF_7.

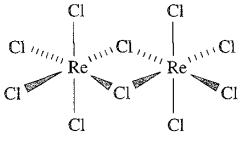
$$ReF_6 \xrightarrow{\text{sobre hilo de W}} ReF_5 \qquad (22.62)$$

Para los últimos halógenos, la combinación de los elementos a la temperatura adecuada da $TcCl_6$, $ReCl_6$, $ReCl_5$ y $ReBr_5$. Los haluros de estado de oxidación elevado son sólidos volátiles que se hidrolizan en agua a $[MO_4]^-$ y MO_2 (por ejemplo, Ecuación 22.63).

$$3ReF_6 + 10H_2O \rightarrow 2HReO_4 + ReO_2 + 18HF \qquad (22.63)$$



(22.22)



(22.23)

Los fluoruros ReF_7, ReF_6 y TcF_6 son moleculares con estructura de bipirámide pentagonal, **22.22**, y octaédrica; $ReCl_6$ es probablemente un monómero molecular pero $ReCl_5$ (un precursor útil en la química del Re) es un dímero (**22.23**).

Los oxohaluros están bien representados:

- M(VII): $TcOF_5$, $ReOF_5$, TcO_2F_3, ReO_2F_3, ReO_3F, TcO_3Cl, TcO_3Br, TcO_3I, ReO_3Cl, ReO_3Br;
- M(VI): $TcOF_4$, $ReOF_4$, ReO_2F_2, $TcOCl_4$, $ReOCl_4$, $ReOBr_4$;
- M(V): $ReOF_3$, $TcOCl_3$.

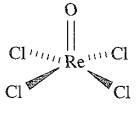
Se preparan por reacción de los óxidos con halógenos o de los haluros con O_2 o por reacciones como 22.64 y 22.65. Mientras que $ReOF_5$ puede prepararse por reacción a elevada temperatura entre ReO_2 y F_2, el análogo de Tc debe prepararse por la Reacción 22.66 porque la reacción de F_2 y TcO_2 da TcO_3F.

$$ReCl_5 + 3Cl_2O \rightarrow ReO_3Cl + 5Cl_2 \qquad (22.64)$$

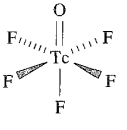
$$\left.\begin{array}{l} Tc_2O_7 + 4HF \rightarrow 2TcO_3F + [H_3O]^+ + [HF_2]^- \\ TcO_3F + XeF_6 \rightarrow TcO_2F_3 + XeOF_4 \end{array}\right\} \qquad (22.65)$$

$$2TcO_2F_3 + 2KrF_2 \xrightarrow{\text{en HF anhidro}} 2TcOF_5 + 2Kr + O_2 \qquad (22.66)$$

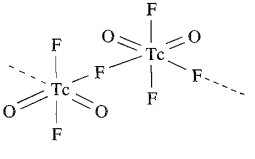
Pocos oxohaluros han sido caracterizados estructuralmente en estado sólido; $ReOCl_4$ (**22.24**) y $TcOF_5$ (**22.25**) son moleculares, mientras que TcO_2F_3 es polimérico con los grupos oxo en *trans* respecto a los átomos de F puente (**22.26**). Los datos de difracción de rayos X para $K[Re_2O_4F_7]\cdot 2ReO_2F_3$ muestran que ReO_2F_3 adopta una estructura polimérica análoga a TcO_2F_3. Los oxofluoruros $TcOF_4$ y $ReOF_4$ también tienen estructuras poliméricas con los átomos de O en *trans* respecto a los puentes M–F–M. En disolución de SO_2ClF, ReO_2F_3 existe como una mezcla en equilibrio de un trímero cíclico (**22.27**) y un tetrámero; el análogo de Tc está solo como trímero.



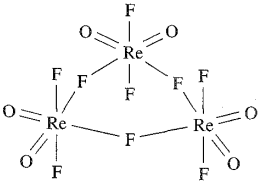
(22.24)



(22.25)



(22.26)



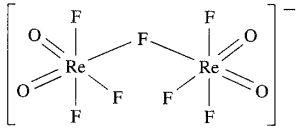
(22.27)

Ejercicios de autoevaluación

1. Razonar por qué el espectro ^{19}F-RMN de una disolución de $TcOF_5$ en SO_2ClF a 163 K exhibe un doblete y un quintuplete (J = 75 Hz). ¿Cuál será la integral relativa de estas señales? [*Pista: véase* estructura 22.25]

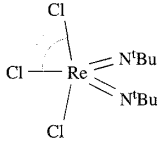
2. La reacción de $TcOF_5$ con SbF_5 da $[Tc_2O_2F_9]^+[Sb_2F_{11}]^-$. Sugerir la estructura del catión.
[*Respuesta véase* N. LeBlond *et al.* (2000) *Inorg. Chem.*, vol. 39, p. 4494]

3. Suponiendo una estructura estática, predecir qué se esperaría ver en el espectro ^{19}F-RMN en disolución del siguiente anión:

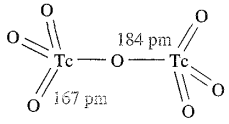


[*Respuesta véase* W. J. Casteel, Jr *et al.* (1999) *Inorg. Chem.*, vol. 38, p. 2340]

Se han caracterizado estructuralmente varios análogos imido ($[RN]^{2-}$ es isoelectrónico de O^{2-}) que incluyen $Re(N^tBu)_3Cl$, tetraédrico y $Re(N^tBu)_2Cl_3$, bipirámide trigonal (**22.28**). La reducción de $Tc(NAr)_3I$ con Na conduce al dímero $[(ArN)_2Tc(\mu\text{-}NAr)_2Tc(NAr)_2]$ cuando Ar = 2,6-$Me_2C_6H_3$, pero cuando Ar es 2,6-$^iPr_2C_6H_3$, más voluminoso, el producto es $Tc_2(NAr)_6$ con una configuración semejante al etano; cada dímero contiene un enlace sencillo Tc–Tc.



(22.28)



(22.29)

Cuando los metales se queman con O_2 se forman los óxidos volátiles amarillos M_2O_7 (M = Tc, Re); la volatilidad del Re_2O_7 se utiliza en la fabricación del Re (*véase*). En estado sólido y vapor, Tc_2O_7 es molecular con un puente lineal Tc–O–Tc (**22.29**). En el vapor, Re_2O_7 tiene una estructura similar pero el sólido adopta una compleja estructura en capas. Los óxidos son los anhidridos de $HTcO_4$ y $HReO_4$ y se disuelven en agua (Ecuación 22.67) para dar disoluciones que contienen $[TcO_4]^-$ (pertecnetato) y $[ReO_4]^-$ (perrenato). Las sales de pertecnetato y perrenato son los productos de partida más comunes en la química de Tc y Re.

$$M_2O_7 + H_2O \rightarrow 2HMO_4 \qquad (M = Tc, Re) \qquad (22.67)$$

Los ácidos pertecnécico y ácido perrénico son fuertes; se han aislado los productos cristalinos $HReO_4$ (amarillo), $HReO_4 \cdot H_2O$ y $HTcO_4$ (rojo oscuro); $HReO_4 \cdot H_2O$ cristalino consiste en una red con enlaces de hidrógeno de iones $[H_3O]^+$ y $[ReO_4]^-$. Los ácidos reaccionan con H_2S para precipitar M_2S_7 (Ecuación 22.68) que contrasta sorprendentemente con la reducción de $[MnO_4]^-$ a Mn^{2+} con H_2S.

$$2HMO_4 + 7H_2S \rightarrow M_2S_7 + 8H_2O \qquad (M = Tc, Re) \qquad (22.68)$$

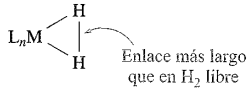
Los iones $[TcO_4]^-$ y $[ReO_4]^-$ son tetraédricos e isoestructurales con $[MnO_4]^-$. Mientras que $[MnO_4]^-$ es de color morado intenso debido a una absorción de transferencia de carga en la región visible, $[ReO_4]^-$ es incoloro porque la correspondiente banda CT está en la región UV; las sales de $[TcO_4]^-$ también son normalmente incoloras.

El óxido de renio(VI), ReO_3, se prepara por reducción de Re_2O_7 con CO; TcO_3 no ha sido aislado. El ReO_3 rojo cristaliza con una red cúbica (Figura 21.4) y es un conductor eléctrico semejante a un metal debido a la deslocalización de los electrones d^1. No tiene lugar la reacción entre ReO_3 y H_2O, ácidos o álcalis diluidos, pero con álcalis concentrados tiene lugar la Reacción 22.69.

$$3ReO_3 + 2[OH]^- \xrightarrow{\Delta} 2[ReO_4]^- + ReO_2 + H_2O \qquad (22.69)$$

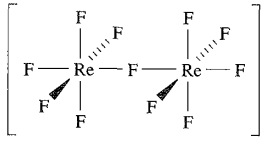
Para el estado de oxidación +5 solo se conoce Re_2O_5 azul pero es inestable con respecto a la desproporción.

Tecnecio(VII) y renio(VII) forman una serie de complejos hidruro (los datos de difracción de neutrones son esenciales para la localización precisa de H) que incluyen $[TcH_9]^{2-}$, prismático trigonal triapicado, $[ReH_9]^{2-}$ (*véase*) y $[ReH_7(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2\text{-}P,P')$. Algunos complejos hidruro contienen η^2-H_2 (**22.30**) coordinado, con un enlace H–H «estirado», por ejemplo en $[ReH_5(\eta^2\text{-}H_2)\{P(4\text{-}C_6H_4Me)_3\}_2]$ dos átomos de H están separados por 136 pm, siendo la siguiente separación más corta H···H 175 pm.



(22.30)

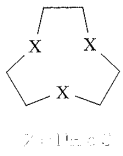
Se conocen unos pocos complejos halogenados de M(VI) y M(V): $[ReF_8]^{2-}$ antiprismático cuadrado (formado a partir de KF y ReF_6), $[ReF_6]^-$ (por reducción de ReF_6 con KI en SO_2 líquido), $[TcF_6]^-$ (a partir de TcF_6 y CsCl en IF_5), $[ReCl_6]^-$ (en la sal $[PCl_4]_3[Re^VCl_6][Re^{IV}Cl_6]$ formado por reacción de $ReCl_5$ y PCl_5) y $[Re_2F_{11}]^-$ (**22.31**, como sal de $[Re(CO)_6]^+$ formada al reaccionar un exceso de ReF_6 con $Re_2(CO)_{10}$ en HF anhidro).



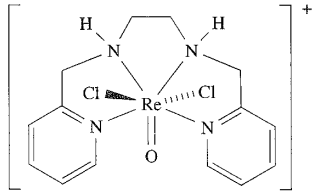
(22.31)

Los complejos de M(VII), M(VI) y M(V) (M = Tc, Re) están dominados por las especies oxo y nitruro, siendo comunes las estructuras octaédrica y piramidal de base cuadrada (ligandos oxo y nitruro en posición apical). Los complejos de M(V) superan a los de números de oxidación más elevados, estando favorecidas normalmente las estructuras piramidales de base cuadrada. Entre los ejemplos están:

- octaédrico M(VII): *fac*-$[ReO_3L]^+$ (L = **22.32**, tridentado), *fac*-$[ReO_3Cl(phen)]$, $[TcNCl(\eta^2\text{-}O_2)_2]^-$;
- octaédrico M(VI): $[ReOCl_5]^-$, *trans*-$[TcN(H_2O)Br_4]^-$, *mer*-$[TcNCl_3(bpy)]$;
- piramidal de base cuadrada M(VI): $[TcNCl_4]^-$, $[TcNBr_4]^-$;
- octaédrico M(V): $[ReOCl_5]^{2-}$, $[ReOCl_4(py)]^-$, *trans*-$[TcO_2(en)_2]^+$, *trans*-$[TcO_2(py)_4]^+$, *cis*-$[TcNBr(bpy)_2]^+$;
- piramidal de base cuadrada M(V): $[ReOCl_4]^-$, $[TcOCl_4]^-$, $[TcO(ox)_2]^-$;
- bipiramidal pentagonal, raro para Re(V): complejo **22.33**.

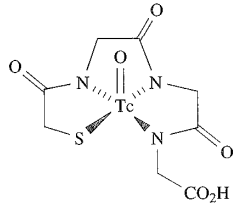


(22.32)

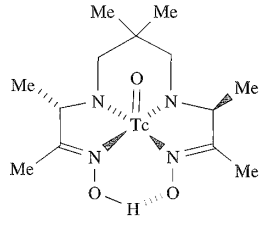


(22.33)

El desarrollo de agentes de tecnecio para obtener imágenes del cerebro, corazón y riñones ha dado lugar al estudio de una serie de oxocomplejos de Tc(V), muchos de los cuales son piramidales de base cuadrada y contienen un ligando tetradentado, a menudo un dador *S* y *N* mixto; el ligando oxo ocupa la posición apical. Los complejos **22.34** y **22.35** (en su forma ^{99m}Tc, *véanse* [illegible] y [illegible]) son ejemplos de fármacos para radioterapia utilizados como agentes de imagen para riñones y cerebro, respectivamente.†



(22.34)

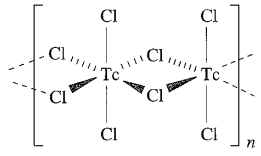


(22.35)

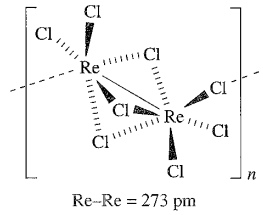
Tecnecio(IV) y renio(IV)

La reacción de Tc_2O_7 con CCl_4 a 670 K (o el calentamiento de Tc y Cl_2) da $TcCl_4$, un sólido rojo sensible a la humedad. Se conocen todos los haluros ReX_4 (X = F, Cl, Br, I); se forma ReF_4 azul al reducir ReF_5 con H_2 sobre malla de Pt y el $ReCl_4$ negro se prepara calentando $ReCl_5$ y Re_3Cl_9. $TcCl_4$ y $ReCl_4$ sólidos son poliméricos pero no isoestructurales; el $TcCl_4$ adopta la estructura en cadena **22.36** y tiene un momento magnético de 3.14 μ_B (298 K) por cada núcleo de Tc(IV). En el $ReCl_4$ los dímeros están unidos en cadenas en zigzag por puentes de cloro (**22.37**) y la corta distancia Re–Re concuerda con un enlace metal-metal (compárese **22.37** con **22.18**). La sal $[PCl_4]^+[Re_2Cl_9]^-$ se forma por reducción de $ReCl_5$ con PCl_3 a 373-473 K en una corriente de N_2. La sal contiene iones discretos; $[Re_2Cl_9]^-$ adopta una estructura análoga a **22.18** y la distancia Re–Re de 272 pm es consistente con un enlace sencillo. Cuando se calienta PCl_5 con $ReCl_4$ a 570 K a vacío, el producto es $[PCl_4]_2[Re_2Cl_{10}]$. La estructura del ion $[Re_2Cl_{10}]^{2-}$ es similar a la del dímero de $ReCl_5$ (**22.23**); ninguno tiene un enlace directo Re–Re.

† Para artículos de revisión, *véase*: R. C. Elder and K. Tepperman (1994) «Fármacos metálicos y agentes para imagen» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 4, p. 2165; K. Schwochau (1994) *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 33, p. 2258 – «Fármacos de tecnecio para radioterapia: fundamentos, síntesis, estructura y avances»; J. R. Dilworth and S. J. Parrott (1998) *Chemical Society Reviews*, vol. 27, p. 43 – «Química biomédica de tecnecio y renio».



(22.36)



(22.37)

Los óxidos TcO_2 y ReO_2 se preparan por descomposición térmica de $[NH_4][MO_4]$ o por reducción de M_2O_7 con M o H_2. Ambos adoptan la red del rutilo ([illegible]), distorsionada por el emparejamiento de los centros metálicos, como en MoO_2. Con O_2, TcO_2 se oxida a Tc_2O_7 y con H_2 a 770 K tiene lugar la reducción del TcO_2 al metal.

La reducción de $KReO_4$ con I^- en HCl concentrado produce $K_4[Re_2(\mu\text{-}O)Cl_{10}]$; el anión tiene un puente lineal Re–O–Re con carácter π Re–O (Re–O = 186 pm) y está relacionado estructuralmente con $[W_2(\mu\text{-}O)Cl_{10}]^{4-}$ y $[Ru_2(\mu\text{-}O)Cl_{10}]^{4-}$ (*véase* [illegible]). Los complejos octaédricos $[MX_6]^{2-}$ (M = Tc, Re; X = F, Cl, Br, I) son todos conocidos y probablemente son los complejos más importantes de M(IV). Los iones $[MX_6]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) se forman por reducción de $[MO_4]^-$ (por ejemplo, con I^-) en HX concentrado. La reacción de $[MBr_6]^{2-}$ con HF da $[MF_6]^{2-}$. Los complejos de cloro (por ejemplo, como sales de K^+ o $[Bu_4N]^+$) son productos de partida útiles en la química de Tc y Re, pero ambos se hidrolizan fácilmente en agua. En disolución acuosa, $[TcCl_6]^{2-}$ está en equilibrio con $[TcCl_5(H_2O)]^-$ y la hidrólisis completa da TcO_2. El intercambio de haluro entre $[ReI_6]^{2-}$ y HCl conduce a *fac*-$[ReCl_3I_3]^{2-}$, *cis* y *trans*-$[ReCl_4I_2]^{2-}$ y $[ReCl_5I]^{2-}$. En la mayoría de los complejos, es común la coordinación octaédrica para Re(IV) y Tc(IV), por ejemplo *cis*-$[TcCl_2(acac)_2]$, *trans*-$[TcCl_4(PMe_3)_2]$, $[Tc(NCS\text{-}N)_6]^{2-}$, $[Tc(ox)_3]^{2-}$, *trans*-$[ReCl_4[PPh_3)_2]$, $[ReCl_5(H_2O)]^-$, $[ReCl_5(PEt_3)]^-$, $[ReCl_4(bpy)$ y *cis*-$[ReCl_4(THF)_2]$.

Tecnecio(III) y renio(III)

En el estado de oxidación +3, adquieren importancia los enlaces metal-metal. Los haluros de renio(III) (X = Cl, Br, I) son triméricos, M_3X_9. No se conoce un haluro de Tc(III) o ReF_3. El cloruro de renio(III) es un importante precursor en la química de Re(III) y se prepara calentando $ReCl_5$. Su estructura (Figura 22.13a) consiste en un triángulo Re_3 (Re–Re = 248 pm), cada uno de cuyos vértices tiene un puente de cloro; los átomos de Cl terminales están situados por encima y por debajo del esqueleto metálico. En el sólido, las dos terceras partes de los átomos de Cl terminales intervienen en interacciones puente débiles con los átomos de Re de moléculas adyacentes. El cloruro de renio(III) es diamagnético y los enlaces dobles Re=Re están distribuidos en el esqueleto metálico, es decir el núcleo $\{Re_3\}^{9+}$ (formalmente) contiene 12 electrones de valencia ($Re,{}^3s^2d^5$) que se utilizan en el enlace metal-metal. Las bases de Lewis reaccionan con Re_3Cl_9 (o $Re_3Cl_9(H_2O)_3$) para dar complejos del tipo $Re_3Cl_9L_3$ (Figura 22.13b); $Re_3Cl_9(H_2O)_3$ puede aislarse de diso-

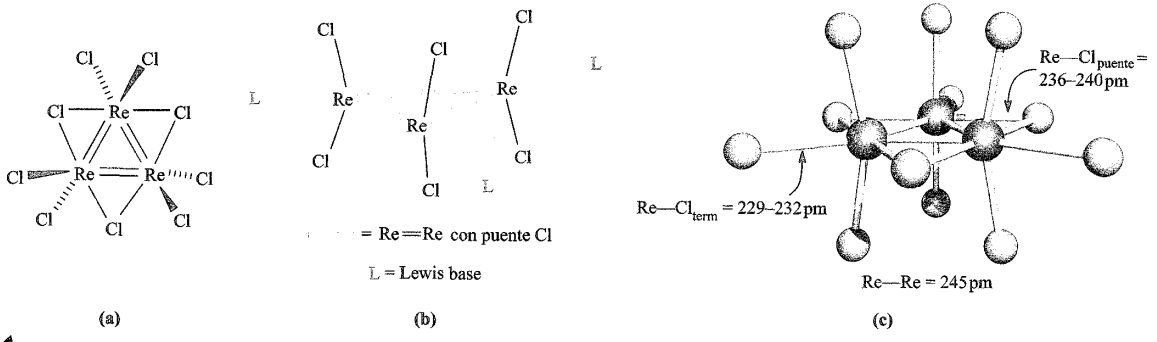


Fig. 22.13 Representación esquemática de Re_3Cl_9 (en el sólido se producen interacciones entre unidades, *véase* texto) y (b) lugares de la adición de bases de Lewis a Re_3Cl_9. (c) Estructura (difracción de rayos X) de $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ en la sal $[Me_3NH]^+$ [M. Irmler *et al.* (1991) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 604, p. 17]; código de colores: Re, marrón; Cl, verde.

luciones acuosas del cloruro a 273 K. La Ecuación 22.70 muestra más ejemplos de adiciones de bases de Lewis.

$$Re_3Cl_9(py)_3 \xleftarrow{py} Re_3Cl_9 \xrightarrow{PR_3} Re_3Cl_9(PR_3)_3 \qquad (22.70)$$

La reacción de MCl con Re_3Cl_9 da $M[Re_3Cl_{10}]$, $M_2[Re_3Cl_{11}]$ o $M_3[Re_3Cl_{12}]$ dependiendo de las condiciones, por ejemplo Reacciones 22.71 y 22.72. La Figura 22.13c muestra la estructura del ion $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$.

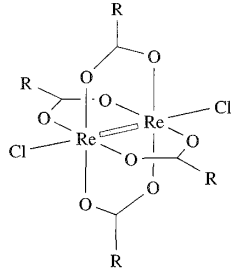
$$Re_3Cl_9 \xrightarrow{\text{exceso CsCl, } HCl\ conc} Cs_3[Re_3Cl_{12}] \qquad (22.71)$$

$$Re_3Cl_9 \xrightarrow{[Ph_4As]Cl,\ HCl\ dil} [Ph_4As]_2[Re_3Cl_{11}] \qquad (22.72)$$

El ion diamagnético $[Re_2Cl_8]^{2-}$ fue el primer ejemplo de una especie con un enlace cuádruple metal- metal. Se prepara por reducción de $[ReO_4]^-$ con H_2 o $[HPO_2]^{2-}$ y es isoestructural de $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ (Figura 22.11b) con una distancia Re–Re de 224 pm. Las sales de $[Re_2Cl_8]^{2-}$ son azules ($\lambda_{max} = 700$ nm) y se originan por una transición $\sigma^2\pi^4\delta^1\delta^{*1} \leftarrow \sigma^2\pi^4\delta^2$ (Figura 21.15). Las reacciones de $[Re_2Cl_8]^{2-}$ incluyen desplazamientos de ligandos y procesos redox. Con Cl_2 se forma $[Re_2Cl_9]^-$ (es decir, oxidación y adición de Cl^-). La Reacción 22.73 muestra la reacción de carboxilatos con $[Re_2Cl_8]^{2-}$; la reacción puede invertirse por tratamiento con HCl.

$$[Re_2Cl_8]^{2-} + 4[RCO_2]^- \rightarrow [Re_2(\mu\text{-}(O_2CR)_4Cl_2] + 6Cl^- \qquad (22.73)$$

(22.38)



(22.38)

Cuando $[Re_2Cl_8]^{2-}$ reacciona con fosfinas (Ecuación 22.74), el núcleo $\{Re_2\}^{6+}$ con configuración $\sigma^2\pi^4\delta^2$ (Re≡Re) se reduce a una unidad $\{Re_2\}^{4+}$ ($\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$, Re≡Re). Podría esperarse que el cambio produjese un aumento de la longitud de enlace Re–Re, pero de hecho queda igual (224 pm); la introducción de los ligandos puente debe contrarrestar la disminución del orden de enlace «sujetando» los átomos de Re.

$$[Re_2Cl_8]^{2-} + 2Ph_2PCH_2CH_2PPh_2 \xrightarrow{-Cl^-} [Re_2Cl_4(\mu\text{-}Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2] \qquad (22.74)$$

reducción

También se conoce el ion $[Tc_2Cl_8]^{2-}$ (Tc–Tc = 215 pm) pero es menos estable que $[Re_2Cl_8]^{2-}$; curiosamente, el ion paramagnético $[Tc_2Cl_8]^{3-}$ ($\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*1}$, Tc–Tc = 211 pm, ligandos eclipsados) es más fácil de aislar que $[Tc_2Cl_8]^{2-}$ ($\sigma^2\pi^4\delta^2$, Tc–Tc = 215 pm, ligandos eclipsados). El *aumento* de la distancia Tc–Tc en 4 pm al pasar de $[Tc_2Cl_8]^{3-}$ a $[Tc_2Cl_8]^{2-}$ no se explica fácilmente. La reducción del núcleo $\{Tc_2\}^{6+}$ ocurre cuando $[Tc_2Cl_8]^{2-}$ experimenta la Reacción 22.75; el producto (preparado también a partir de $Tc^{II}_2Cl_4(PR_3)_4$ y $HBF_4 \cdot OEt_2$) se espera que tenga una disposición alternada de los ligandos consistente con el cambio de $\sigma^2\pi^4\delta^2$ a $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$, lo cual ha sido confirmado para el ion relacionado $[Tc_2(NCMe)_8(OSO_2CF_3)_2]^{2+}$.

$$[Tc_2Cl_8]^{2-} \xrightarrow{HBF_4 \cdot OEt_2,\ en\ MeCN} [Tc_2(NCMe)_{10}]^{4+} \qquad (22.75)$$

Hay bastantes ejemplos de complejos mononucleares de Re(III) y Tc(III) (frecuentemente con ligandos aceptores p que estabilizan el estado de oxidación +3) y es normal la coordinación octaédrica, por ejemplo $[Tc(acac)_2(NCMe)_2]^+$, $[Tc(acac)_3]$, $[Tc(NCS\text{-}N)_6]^{3-}$, *mer*-$[Tc(Ph_2PCH_2CH_2CO_2)_3]$, *mer*, *trans*-$[ReCl_3(NCMe)(PPh_3)_2]$. La coordinación 7 se ha observado en $[ReBr_3(CO)_2(bpy)]$ y $[ReBr_3(CO)_2\text{-}(PMe_2Ph)_2]$. No se conocen iones aqua sencillos como $[Tc(H_2O)_6]^{3+}$ aunque, estabilizadas por CO, se han podido preparar especies de Tc(I) $[Tc(H_2O)_3(CO)_3]^+$ (*véase* Cuadro 22.7).

APLICACIONES

Cuadro 22.7 Marcaje con tecnecio-99m utilizando $[Tc(H_2O)_3(CO)_3]^+$

En el **Cuadro 2.3** se mencionaron los agentes para diagnóstico por imagen que incorporan ^{99m}Tc. En el desarrollo de nuevas técnicas de imagen de tumores con isótopos radiactivos, un objetivo es marcar fragmentos de anticuerpos de cadena única que puedan identificar tumores de manera eficaz. El complejo $[^{99m}Tc(H_2O)_3(CO)_3]^+$ puede utilizarse para marcar fragmentos de anticuerpos de cadena única que llevan etiquetas de histidina *C*-terminal. Se logran actividades elevadas (90 mCi mg^{-1}) y los fragmentos marcados con tecnecio son muy estables *in vivo*. Parece que la nueva técnica tiene un gran futuro para su aplicación en medicina clínica. El método original de preparación de $[^{99m}Tc(H_2O)_3(CO)_3]^+$ suponía la reacción entre $[^{99m}TcO_4]^-$ y CO a 1 bar de presión en NaCl acuoso a pH 11. Para equipos comerciales de fármacos radiactivos, el uso de CO gas es problemático y son más convenientes las fuentes de CO sólidas, estables al aire. El borano-carbonato de potasio, $K_2[H_3BCO_2]$ (preparado a partir de $H_3B \cdot THF/CO$ y KOH etanólico), es ideal: actúa como fuente de CO y también como agente reductor, reaccionando con $[^{99m}TcO_4]^-$ en condiciones tampón acuosas para dar $[^{99m}Tc(H_2O)_3(CO)_3]^+$.

Bibliografía adicional

R. Alberto, K. Ortner, N. Wheatley, R. Schibli and A. P. Schubiger (2001) *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, p. 3135 – «Síntesis y propiedades del boranocarbonato: una fuente conveniente de CO *in situ* para la preparación en medio acuoso de $[^{99m}Tc(OH_2)_3(CO)_3]^+$».

R. Alberto, R. Schibli, R. Waibel, U. Abram and A. P. Schubiger (1999) *Coord. Chem. Rev.*, vol. 190-192, p. 901 – «Química en disolución acuosa básica de $[M(OH_2)_3(CO)_3]^+$ (M = Re, Tc) dirigida a la aplicación en fármacos radiactivos».

R. Waibel *et al.* (1999) *Nature Biotechnology*, vol. 17, p. 897 – «Marcaje estable en una etapa con tecnecio-99m de proteínas recombinantes marcadas en His con un nuevo complejo carbonil-Tc(I)».

22.9 Grupo 8: rutenio y osmio

Los metales

Como todos los metales del grupo del platino, Ru y Os son relativamente nobles. El osmio en polvo reacciona lentamente con el O_2 a 298 K para dar OsO_4 volátil (el metal en bruto requiere calentar a 670 K); El Ru se pasiva con un recubrimiento de RuO_2 no volátil y reacciona adicionalmente con O_2 solo a más de 870 K. Ambos metales reaccionan con F_2 y Cl_2 al calentarlos (*véase* a continuación) y son atacados por mezclas de HCl y oxidantes y por álcali fundido.

La Tabla 19.3 muestra el intervalo de estados de oxidación que presentan los metales del grupo 8. En esta sección se consideran estados de oxidación de +2 a +8; los estados más bajos están estabilizados por ligandos aceptores π y se tratan en el Capítulo 23. De acuerdo con las tendencias vistas para los metales anteriores de la segunda y tercer fila, Ru y Os forman algunos compuestos con enlaces múltiples metal-metal.

Estados de oxidación elevados de rutenio y osmio: M(VIII), M(VII) y M(VI)

Los únicos haluros binarios formados por los estados de oxidación elevados son RuF_6 (Ecuación 22.76) y OsF_6 (Ecuación 22.77); se ha pretendido la formación de OsF_7 pero no se ha probado.

$$2RuF_5 + F_2 \xrightarrow{500\ K,\ 50\ bar} 2RuF_6 \qquad (22.76)$$

$$Os + 3F_2 \xrightarrow{500\ K,\ 1\ bar} OsF_6 \qquad (22.77)$$

El fluoruro de rutenio(VI) es un sólido marrón inestable; OsF_6 es un sólido amarillo volátil con una estructura molecular (octaédrica). Los datos de difracción de polvo de neutrones para OsF_6 revelan que los cuatro enlaces ecuatoriales Os–F son ligeramente más cortos que los enlaces apicales, lo que proporciona evidencias de un pequeño efecto Jahn-Teller consistente con una configuración electrónica en el estado fundamental t_{2g}^2 para Os(VI). Los *cationes metal carbonilo* (*véase* Sección 23.4) *son* poco comunes pero en medio superácido el OsF_6 reacciona con CO para dar el complejo de osmio(II) $[Os(CO)_6]^{2+}$ (Ecuación 22.78).

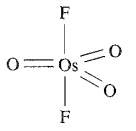
$$OsF_6 + 4SbF_5 + 8CO \xrightarrow[\text{en } HF/SbF_5]{300\ K,\ 1.5\ bar\ CO} [Os(CO)_6][Sb_2F_{11}]_2 + 2COF_2 \qquad (22.78)$$

Se conocen varios oxofluoruros de Os(VIII), Os(VII) y Os(VI) pero $RuOF_4$ es el único ejemplo para el Ru; todos son muy sensibles a la humedad. El *cis*-OsO_2F_4 rojo se forma al reaccionar OsO_4 con HF y KrF_2 a 77 K. El OsO_3F_2 amarillo (preparado a partir de F_2 y OsO_4) es también molecular en fase gas (**22.39**) pero es polimérico en fase sólida, con puentes Os–F–Os que conectan unidades octaédricas *fac*. El calentamiento de OsO_3F_2 con F_2 da $OsOF_5$ y $OsOF_4$. El Esquema 22.79 ilustra la capacidad del OsO_3F_2 para actuar como aceptor de fluoruro.

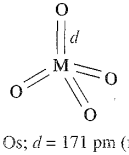
$$OsO_3F_2 \xrightarrow[\text{calentar a 213 K}]{NOF,\ 195\ K} [NO]^+[fac\text{-}OsO_3F_3]^- \qquad (22.79)$$

$$\downarrow [Me_4N]F \text{ en HF anhidro}$$

$$[Me_4N]^+[fac\text{-}OsO_3F_3]^-$$



(22.39)



M = Ru, Os; d = 171 pm (fase gas)

(22.40)

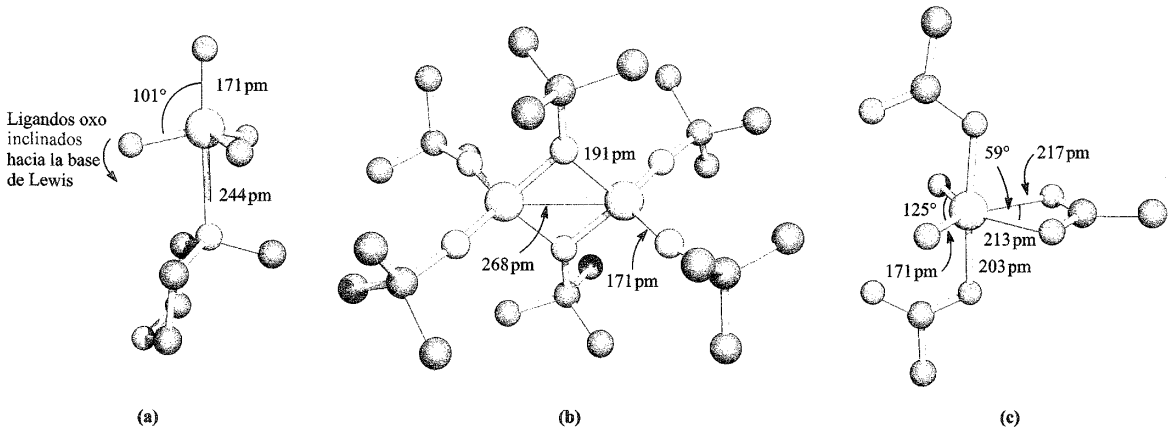


Fig. 22.14 Estructura (difracción de rayos X) de (a) el aducto formado entre *N*-metilmorfolina y OsO_4 [A. J. Bailey *et al.* (1997) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 3245], (b) $[Os_2(N^tBu)_4(\mu\text{-}N^tBu)_2]^{2+}$ en la sal $[BF_4]^-$ [A. A. Danopoulos *et al.* (1991) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 269] y (c) $[OsO_2(O_2CMe)_3]^-$ en la sal solvatada de K^+ [T. Behling *et al.* (1982) *Polyhedron*, vol. 1, p. 840]. Código de colores: Os, amarillo; O, rojo; C, gris; N, azul.

Tanto Ru como Os forman óxidos MO_4 amarillos, tóxicos y volátiles (RuO_4 pf 298 K, pe 403 K; OsO_4 pf 313 K, pe 403 K)[†] pero RuO_4 se reduce más fácilmente que OsO_4. El óxido de osmio(VIII) («ácido ósmico») se prepara a partir de Os y O_2 (*véase* a continuación), pero para obtener RuO_4 se requiere la oxidación de RuO_2 o $RuCl_3$ acidificada con $[IO_4]^-$ o $[MnO_4]^-$. Ambos tetraóxidos tienen un olor penetrante semejante al ozono; son moderadamente solubles en agua pero solubles en CCl_4. Los óxidos son isoestructurales, con una estructura molecular **22.40**. El óxido de rutenio(VIII) es termodinámicamente inestable con respecto a RuO_2 y O_2 (Ecuación 22.80) y puede explotar; es un oxidante muy fuerte y reacciona violentamente con los compuestos orgánicos. El óxido de osmio(VIII) se utiliza como oxidante en síntesis orgánica (por ejemplo, convierte los alquenos en 1,2-dioles) y como revelador de material biológico, pero su facilidad de reducción y su volatilidad hacen que sea peligroso para los ojos. La Reacción 22.80 tiene lugar al calentar para M = Os.

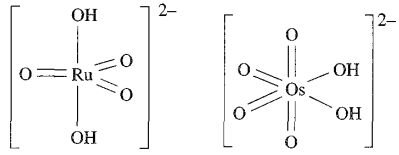
$$MO_4 \rightarrow MO_2 + O_2 \qquad (M = Ru, Os) \qquad (22.80)$$

El óxido de osmio(VIII) forma aductos con bases de Lewis como Cl^-, 4-fenilpiridina y *N*-morfolina; los aductos son bipirámides-trigonales distorsionadas con los ligandos oxo en las posiciones ecuatoriales y en una axial (Figura 22.14a). El OsO_4 actúa como un aceptor de fluoruro reaccionando con $[Me_4N]F$ a 298 K para dar $[Me_4N][OsO_4F]$ y con dos equivalentes de $[Me_4N]F$ a 253 K para dar $[Me_4N]_2[cis\text{-}OsO_4F_2]$.

Cuando RuO_4 se disuelve en álcali acuoso, se desprende O_2 y se forma $[RuO_4]^-$; en álcali concentrado la reducción continúa hasta $[RuO_4]^{2-}$ (Ecuación 22.81); también puede prepararse K_2RuO_4 por fusión de Ru con KNO_3 y KOH.

$$4[RuO_4]^- + 4[OH]^- \rightarrow 4[RuO_4]^{2-} + 2H_2O + O_2 \qquad (22.81)$$

[†] En la bibliografía aparecen diferentes valores para OsO_4: *véase* Y. Koda (1986) *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, p. 1347.



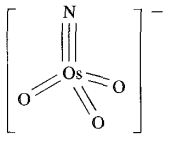
(22.41) (22.42)

Ambos, $[RuO_4]^-$ y $[RuO_4]^{2-}$, son oxidantes fuertes pero pueden estabilizarse en disolución controlando el pH en condiciones no reductoras. Las sales en estado sólido, $[RuO_4]^-$ tienen una estructura tetraédrica aplanada (Ru–O = 173 pm), pero los cristales de «$K_2[RuO_4]\cdot H_2O$» son en realidad $K_2[RuO_3(OH)_2]$ que contiene el anión **22.41**. A diferencia de su efecto sobre el RuO_4, los álcalis reaccionan con el OsO_4 para dar *cis*-$[OsO_4(OH)_2]^{2-}$ (**22.42**) que se reduce a *trans*-$[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ con EtOH. El anión **22.42** ha sido aislado en $Na_2[OsO_4(OH)_2]\cdot 2H_2O$ cristalino. La Reacción 22.82 da $K[Os(N)O_3]$ que contiene $[Os(N)O_3]^-$ tetraédrico (**22.43**), isoelectrónico e isoestructural de OsO_4. El espectro IR de $[Os(N)O_3]^-$ contiene bandas a 871 y 897 cm^{-1} ($\nu_{Os=O}$) y 1021 cm^{-1} ($\nu_{Os\equiv N}$); éstas son comparables con las absorciones a 954 y 965 cm^{-1} para OsO_4.

$$OsO_4 + NH_3 + KOH \rightarrow K[Os(N)O_3] + 2H_2O \qquad (22.82)$$

$$OsO_4 \xrightarrow{(Me_3Si)NH^tBu} Os(N^tBu)_4 \qquad (22.83)$$

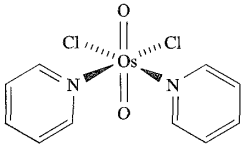
La Reacción 22.83 da un imido análogo de OsO_4; se retiene la forma tetraédrica y la longitud de enlace Os–N, 175 pm, es consistente con enlace doble. La amalgama de sodio reduce $Os(N^tBu)_4$ al dímero de Os(VI) $Os_2(N^tBu)_4(\mu\text{-}N^tBu)_2$ (Os–Os = 310 pm) y la oxidación consiguiente da $[Os_2(N^tBu)_4(\mu\text{-}N^tBu)_2]^{2+}$ (Figura 22.14b), un raro ejemplo de complejo de Os(VII). El $Os(NAr)_3$, trigonal plano, está estabilizado frente a la dimerización si Ar es muy voluminoso, por ejemplo 2,6-$^iPr_2C_6H_3$.



(22.43)

Los complejos de M(VIII) y M(VII) son escasos, por ejemplo $[Os(N)O_3]$ (*véase* más arriba), pero hay abundantes ejemplos para M(VI), especialmente para M = Os, siendo los ligandos oxo, nitruro e imido los más comunes, por ejemplo:

- tetraédrico: $[OsO_2(S_2O_3\text{-}S)_2]^{2-}$;
- piramidal de base cuadrada: $[RuNBr_4]^-$, $[OsNBr_4]^-$;
- octaédrico: $[OsO_2(O_2CMe)_3]^-$ (distorsionado, Figura 22.14c), *trans*-$[OsO_2Cl_4]^{2-}$, *trans*-$[RuO_2Cl_4]^{2-}$ (*véase*), $[OsO_2Cl_2(py)_2]$ (**22.44**), *trans*-$[OsO_2(en)_2]^{2+}$.



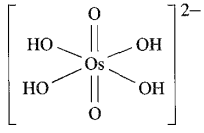
(22.44)

Ejemplo resuelto 22.2 Compuestos de osmio(VI)

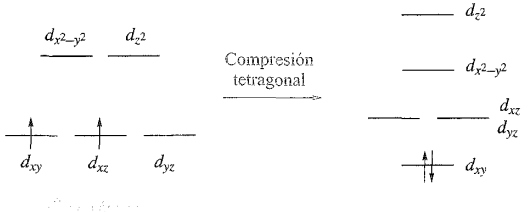
Razonar por qué las sales de *trans*-$[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ son diamagnéticas.

$[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ contiene Os(VI) y por lo tanto tiene una configuración d^2.

La estructura de $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ es:



Un complejo d^2 (O_h) octaédrico sería paramagnético, pero en $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ los enlaces Os–O axiales son más cortos que los enlaces Os–O ecuatoriales. El complejo, por lo tanto, experimenta una distorsión tetragonal y, en consecuencia, los orbitales *d* se desdoblan de la manera siguiente, suponiendo que el eje *z* se define a lo largo del eje O=Os=O:



Por lo tanto, el complejo es diamagnético.

Ejercicios de autoevaluación

1. Razonar por qué el OsF_6 experimenta solo un *pequeño* efecto Jahn-Teller.
   [*Respuesta véase* «distorsiones de Jahn-Teller en la Sección 20.3]
2. Sugerir por qué los compuestos de estado de oxidación elevado del Os están dominados por los que contienen ligandos oxo, nitruro y fluoro.
   [*Respuesta* todos son ligandos dadores π; *véase* Sección 20.4]
3. Comentar el hecho de que, a 300 K, μ_{ef} para OsF_6 es 1.49 μ_B.
   [*Respuesta véase* la discusión sobre representaciones de Kotani en la Sección 20.8]

Rutenio(V), (IV) y osmio(V), (IV)

Los compuestos de color verde RuF_5 y OsF_5 (sólidos que se hidrolizan fácilmente) se preparan según las Reacciones 22.84 y 22.85 y son tetraméricos como NbF_5 (**22.5**) pero con puentes no lineales. El $OsCl_5$ negro es el único otro haluro del estado M(V) y se prepara por reducción y cloración de OsF_6 con BCl_3. Es dimérico, análogo a $NbCl_5$ (**22.6**).

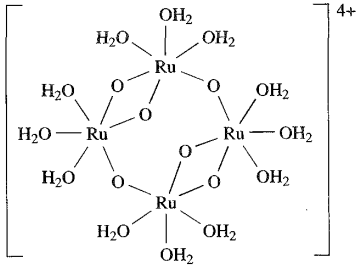
$$2Ru + 5F_2 \xrightarrow{570\ K} 2RuF_5 \qquad (22.84)$$

$$OsF_6 \xrightarrow{I_2,\ IF_5,\ 328\ K} OsF_5 \qquad (22.85)$$

Para el estado M(IV) se conocen RuF_4, OsF_4, $OsCl_4$ (dos polimorfos) y $OsBr_4$ y son poliméricos. Los fluoruros se preparan por reducción de fluoruros superiores y $OsCl_4$ y $OsBr_4$ por combinación de los elementos a temperatura elevada y, para $OsBr_4$, presión elevada.

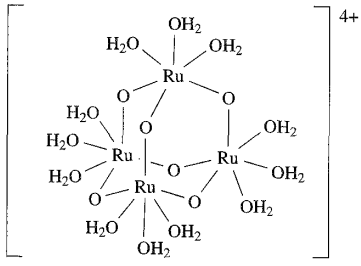
A diferencia del hierro, los óxidos inferiores formados por los metales más pesados del grupo 8 son para el estado M(IV). RuO_2 y OsO_2 adoptan la estructura del rutilo ( ); estos óxidos son mucho menos importantes que RuO_4 y OsO_4.

La oxidación electroquímica de $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ en disolución acuosa produce una especie de Ru(IV). Su formulación como $[Ru_4O_6(H_2O)_{12}]^{4+}$ (o una forma protonada dependiendo del pH) está de acuerdo con los datos de espectroscopía ^{17}O-RMN y de las dos estructuras propuestas, **22.45** y **22.46**, la última está apoyada por estudios de EXAFS (*véase*).



(22.45)

Los complejos halogenados octaédricos de Ru(V) y Os(V) están representados por $[MF_6]^-$ (M = Ru, Os) y $[OsCl_6]^-$. $K[OsF_6]$, por ejemplo, puede prepararse por reducción de OsF_6 con KBr en HF anhidro. Los aniones de Os(V) [*fac*-$OsCl_3F_3]^-$,



(22.46)

cis-$[OsCl_4F_2]^-$ y *trans*-$[OsCl_4F_2]^-$ se preparan por oxidación de los dianiones análogos de Os(IV) utilizando $KBrF_4$ o BrF_3. Para el estado de oxidación +4 se conocen todos los iones $[MX_6]^{2-}$ excepto $[RuI_6]^{2-}$. Se utilizan diferentes rutas sintéticas, por ejemplo $[RuCl_6]^{2-}$ puede prepararse calentando Ru, Cl_2 y un cloruro de metal alcalino o por oxidación de $[RuCl_6]^{3-}$ con Cl_2. La sal $K_2[RuCl_6]$ tiene un momento magnético (298 K) de 2.8 μ_B cercano a μ(solo espín) para un ion d^4 de bajo espín, pero el valor depende de la temperatura; para $K_2[OsCl_6]$ el valor de 1.5 μ_B surge de una mayor constante de acoplamiento espín-órbita para el ion metálico 5*d* (*véase* Figura 20.23 y discusión). Se producen complejos halogenados M(IV) mixtos por intercambio de halógeno. En la Reacción 22.86 los productos se forman por sustitución en etapas y la posición del F^- entrante está determinada por el efecto *trans* más fuerte (*véase* Sección 20.3) del ligando cloro.

$$[OsCl_6]^{2-} \xrightarrow{BrF_3} [OsCl_5F]^{2-} + cis\text{-}[OsCl_4F_2]^{2-} + fac\text{-}[OsCl_3F_3]^{2-} + cis\text{-}[OsCl_2F_4]^{2-} + [OsClF_5]^{2-} + [OsF_6]^{2-} \quad (22.86)$$

La reducción de OsO_4 con Na_2SO_3 en H_2SO_4 acuoso que contiene Cl^- produce $[OsCl_5(H_2O)]^-$ además de $[OsCl_6]^{2-}$ y $[\{Cl_3(OH)(H_2O)Os\}_2(\mu\text{-}OH)]^-$.

La reacción de RuO_4 en HCl acuoso en presencia de KCl da sales de K^+ de $[Ru^{IV}_2OCl_{10}]^{4-}$ y $[Ru^{III}Cl_5(H_2O)]^{2-}$. Cada centro de Ru(IV) en $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ está en posición octaédrica y el puente Ru–O–Ru es lineal (Figura 22.15a); las sales de $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ son diamagnéticas. Esto se explica considerando la formación de dos interacciones π de tres centros (Figura 22.15b) en las que intervienen los orbitales atómicos d_{xz} y d_{yz} de los dos centros de Ru(IV) de bajo espín (cada uno de configuración $d_{xy}^2 d_{xz}^1 d_{yz}^1$) y los orbitales atómicos llenos p_x y p_y del átomo de O. Además de los OM π y π^*, resultan cuatro OM no enlazantes de las combinaciones de orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} (Figura 22.15b); estos están totalmente ocupados en $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$. Puede utilizarse el mismo diagrama OM para describir el enlace en los aniones relacionados $[Os_2OCl_{10}]^{4-}$ (dos centros metálicos d^4), $[W_2OX_{10}]^{4-}$ (X = Cl, Br; d^2), $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$ (d^3) y $[Ta_2OX_{10}]^{2-}$ (X = F, Cl; d^0); los cambios en la configuración d^n solo afectan a la ocupación de los OM no enlazantes, dejando los OM enlazantes p metal-oxígeno, ocupados. El ion diamagnético $[Ru_2(\mu\text{-}N)Cl_8(H_2O)_2]^{3-}$ (**22.47**) es un análogo con puente

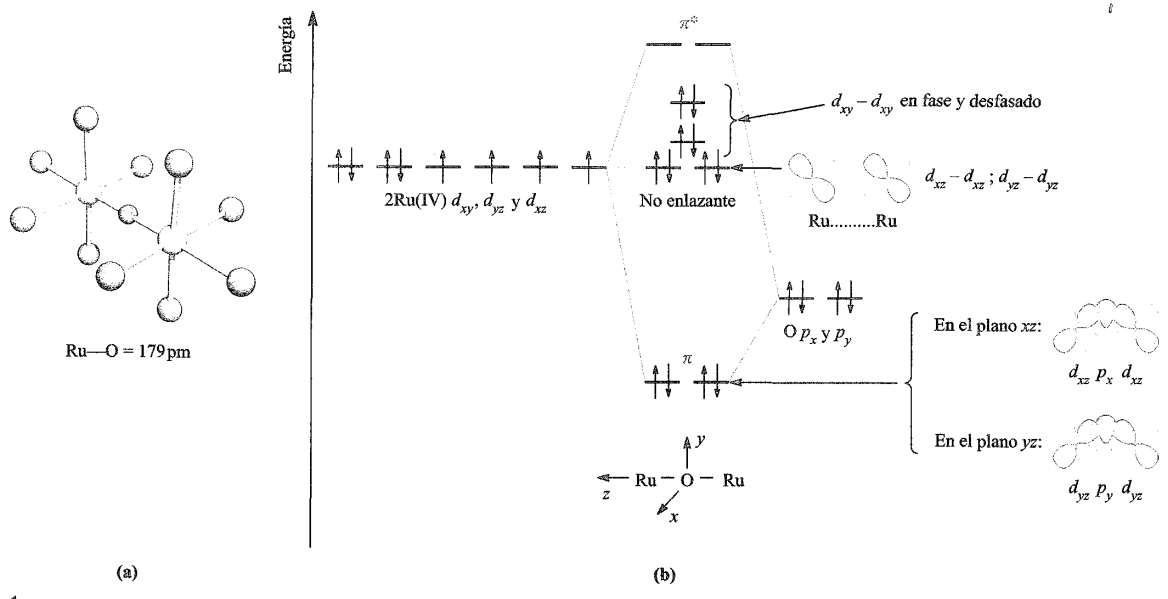


Fig. 22.15 (a) Estructura de $[Ru_2(\mu\text{-}O)Cl_{10}]^{4-}$ determinada por difracción de rayos X para la sal de histaminio [I. A. Efimenko *et al.* (1994) *Koord. Khim.*, vol. 20, p. 294]; código de colores: Ru, gris pálido; Cl, verde; O, rojo. (b) Diagrama OM parcial para la interacción entre los orbitales atómicos d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} de los centros de Ru(IV) y los orbitales atómicos p_x y p_y del átomo de O para dar dos OM enlazantes, dos antienlazantes y cuatro no enlazantes; los OM no enlazantes se obtienen de las combinaciones de orbitales *d* sin contribución de oxígeno. La energía relativa de los orbitales es aproximada y los OM no enlazantes están próximos.

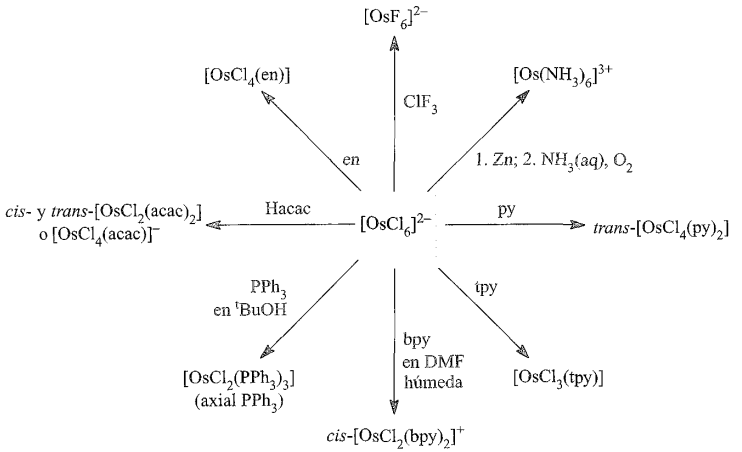
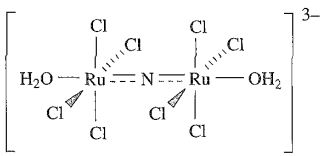


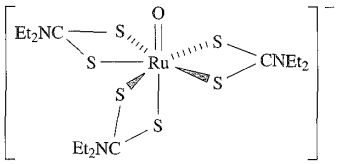
Fig. 22.16 Reacciones representativas de formación de complejos partiendo de $[OsCl_6]^{2-}$. Obsérvese que la reducción a Os(III) tiene lugar en tres reacciones y a Os(II) en una. *Véase* [illegible] y [illegible] para las abreviaturas de los ligandos.

nitruro análogo a $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ y las distancias Ru–N de 172 pm indican enlace π fuerte; se prepara por reducción de $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$ con $SnCl_2$ en HCl.



(22.47)

Aunque la química de coordinación de Ru(IV) y Os(IV) es muy variada, dominan los complejos halogenados; los complejos de Os(IV) superan a los de Ru(IV). Los complejos hexahalo son precursores comunes (Figura 22.16). Además de los ya descritos, los ejemplos con ligandos mixtos incluyen *trans*-$[OsBr_4(AsPh_3)_2]$, $[OsX_4(acac)]^-$ (X = Cl, Br, I), $[OsX_4(ox)]^{2-}$ (X = Cl, Br, I), *cis*-$[OsCl_4(NCS\text{-}N)_2]^{2-}$ y *trans*-$[OsCl_4(NCS\text{-}S)_2]^{2-}$. Dos complejos de especial interés por su estereoquímica son el bipiramidal pentagonal $[RuO(S_2CNEt_2)_3]^-$ (22.48) y el plano cuadrado *trans*-$[Ru(PMe_3)_2(NR)_2]$ en el cual R es el voluminoso 2,6-$^iPr_2C_6H_3$.



(22.48)

Rutenio(III) y osmio(III)

Se conocen todos los haluros binarios RuX_3 pero para Os solo se han demostrado $OsCl_3$ y OsI_3; OsF_4 es el fluoruro de Os más bajo. La reducción de RuF_5 con I_2 da RuF_3, un sólido marrón isoestructural con FeF_3. Las Reacciones 22.87-22.89 muestran la preparación de $RuCl_3$, $RuBr_3$ y RuI_3; el cloruro está comercialmente disponible como un hidrato de composición variable «$RuCl_3 \cdot xH_2O$» y es un importante producto de partida en la química de Ru(III) y Ru(II).

$$Ru_3(CO)_{12} \xrightarrow{Cl_2,\ 630\ K\ en\ N_2} \beta\text{-}RuCl_3 \xrightarrow{Cl_2,\ >720\ K} \alpha\text{-}RuCl_3 \qquad (22.87)$$

$$Ru \xrightarrow{Br_2,\ 720\ K,\ 20\ bar} RuBr_3 \qquad (22.88)$$

$$RuO_4 \xrightarrow{aq\ HI} RuI_3 \qquad (22.89)$$

Las formas α de $RuCl_3$ y $OsCl_3$ son isoestructurales con α-$TiCl_3$ (*véase* [illegible]), mientras que β-$RuCl_3$ tiene la misma estructura que $CrCl_3$ (*véase* [illegible]); $RuBr_3$ y RuI_3 adoptan estructuras extendidas con Ru(III) octaédrico.

No hay óxidos u oxoaniones binarios para Ru(III), Os(III) o estados de oxidación inferiores. No se ha establecido ningún ion aqua sencillo de Os(III), pero puede obtenerse $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$ octaédrico por oxidación con aire de $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ y ha sido aislado en el alumbre (*véase* [illegible]) $CsRu(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ y en la sal $[Ru(H_2O)_6][4\text{-}MeC_6H_4SO_3]_3 \cdot 3H_2O$. La distancia de enlace Ru–O de 203 pm es más corta que en $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ (212 pm). En disolución acuosa, $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$ es ácido (compárese la Ecuación 22.90 con la Ecuación 6.36 para Fe^{3+}) y no se reduce tan fácilmente como $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (Ecuación 22.91).

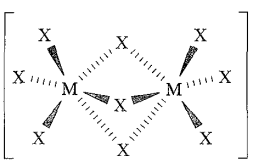
$$[Ru(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Ru(H_2O)_5(OH)]^{2+} + [H_3O]^+ \qquad pK_a \approx 2.4 \qquad (22.90)$$

$$[M(H_2O)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [M(H_2O)_6]^{2+} \qquad \begin{cases} M = Ru, & E^\circ = +0{,}25\ V \\ M = Fe, & E^\circ = +0.77\ V \end{cases} \qquad (22.91)$$

La sustitución en los complejos de Ru(III) (d^5 bajo espín) es lenta (*véase* [illegible]) y han sido caracterizados todos los miembros de la serie $[RuCl_n(H_2O)_{6-n}]^{(n-3)-}$, incluyendo isómeros. La oxidación con aire de $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ (*véase* a continuación) da $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ (Ecuación 22.92).

$$[Ru(NH_3)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Ru(NH_3)_6]^{2+} \qquad E^\circ = +0.10\ V \tag{22.92}$$

Se conocen halo complejos $[MX_6]^{3-}$ para M = Ru, X = F, Cl, Br, I y M = Os, X = F, Cl, Br, I. Los aniones $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$ y $[RuCl_6]^{3-}$ se obtienen en la misma reacción que $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ (*véase* más arriba). En disolución acuosa $[RuCl_6]^{3-}$ se hidrata rápidamente a $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$. El anión $[Ru_2Br_9]^{3-}$ puede prepararse por tratamiento de $[RuCl_6]^{3-}$ con HBr. Los iones $[Ru_2Br_9]^{3-}$, $[Ru_2Cl_9]^{3-}$ (Reacción 22.93) y $[Os_2Br_9]^{3-}$ adoptan la estructura **22.49**. Las distancias Ru–Ru de 273 (Cl) y 287 pm (Br) junto con momentos magnéticos de 0.86 (Cl) y 1.18 μ_B (Br) sugieren un cierto enlace Ru–Ru, conclusión apoyada por estudios teóricos.



(22.49)

$$K_2[RuCl_5(H_2O)] \xrightarrow{520\ K} K_3[Ru_2Cl_9] \tag{22.93}$$

$$[OsCl_6]^{2-} \xrightarrow{MeCO_2H,\ (MeCO)_2O} [Os_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4Cl_2]$$

$$\xrightarrow[X = Cl,\ Br,\ I]{HX(g),\ EtOH} [Os_2X_8]^{2-} \tag{22.94}$$

Los aniones $[Os_2X_8]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) se preparan por la secuencia de reacción 22.94. En los iones diamagnéticos $[Os_2X_8]^{2-}$ y $[Os_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4Cl_2]$, la configuración electrónica de la unidad Os_2 es (a partir de la Figura 21.15) $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$ correspondiente a un triple enlace Os≡Os. Como el OM δ^* está ocupado, se pierde la influencia del enlace δ y por tanto ningún factor electrónico limita la orientación de los ligandos (compárese la orientación eclipsada de los ligandos en $[ReCl_8]^{2-}$ y $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ que contienen un M≡M). Las estructuras cristalinas de varias sales de $[Os_2Cl_8]^{2-}$ muestran diferentes disposiciones de los ligandos (Figura 22.17) lo que también se cumple para $[Os_2Br_8]^{2-}$; en $[Os_2I_8]^{2-}$, los factores estéricos parecen favorecer una disposición alternada. El rutenio(III) forma varios complejos acetato. La reacción de $RuCl_3 \cdot xH_2O$ con $MeCO_2H$ y $MeCO_2Na$ da $[Ru_3(H_2O)_3(\mu\text{-}O_2CMe)_6(\mu_3\text{-}O)]^+$ paramagnético (estructuralmente análogo a la especie de Cr(III) en la Figura 21.13) que se reduce con PPh_3 para dar el complejo de valencia mixta $[Ru_3(PPh_3)_3(\mu\text{-}O_2CMe)_6(\mu_3\text{-}O)]$.

Ru(III) y Os(III) forman una serie de complejos octaédricos con ligandos diferentes a los ya mencionados; los complejos de Ru(III) superan a los de Os(III), lo contrario de lo que ocurre con el estado M(IV), que refleja la estabilidad relativa Os(IV) > Ru(IV) pero Ru(III) > Os(III). Los ejemplos de complejos mononucleares incluyen $[Ru(acac)_3]$, $[Ru(ox)_3]^{3-}$, $[Ru(en)_3]^{3+}$, *cis*-$[RuCl(H_2O)(en)_2]^{2+}$, *cis*-$[RuCl_2(bpy)_2]^+$, $[RuCl_4(bpy)]^-$, *trans*-$[RuCl(OH)(py)_4]^+$, *mer*-$[RuCl_3(DMSO\text{-}S)_2(DMSO\text{-}O)]$, $[Ru(NH_3)_5(py)]^{3+}$, *mer*-$[OsCl_3(py)_3]$, $[Os(acac)_3]$, $[Os(en)_3]^{3+}$, *trans*-$[OsCl_2(PMe_3)_4]^+$ y *trans*-$[OsCl_4(PEt_3)_2]^-$.

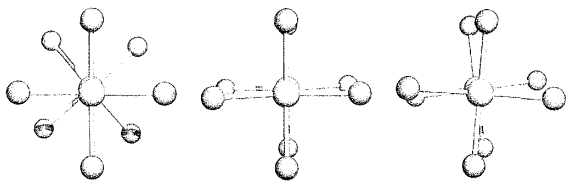


Fig. 22.17 La diferencia de energía entre las disposiciones de los ligandos cloro (alternada, eclipsada o una intermedia) en $[Os_2Cl_8]^{2-}$ es pequeña. Estructura en estado sólido de $[Os_2Cl_8]^{2-}$ (vista a lo largo del enlace Os–Os) en (a) la sal $[^nBu_4N]^+$ [P. A. Agaskar *et al.* (1986) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, p. 4850] ($[Os_2Cl_8]^{2-}$ también está alternado en la sal $[Ph_3PCH_2CH_2PPh_3]^{2+}$), (b) la sal $[MePh_3P]^+$ [F. A. Cotton *et al.* (1990) *Inorg. Chem.*, vol. 29, p. 3197] y (c) la sal $[(Ph_3P)_2N]^+$ (estructura determinada a 83 K) [P. E. Fanwick *et al.* (1986) *Inorg. Chem.*, vol. 25, p. 4546]. En la sal $[(Ph_3P)_2N]^+$, está presente también un confórmero eclipsado.

Rutenio(II) y osmio(II)

Los haluros binarios de Ru(II) y Os(II) no están del todo caracterizados y no existen óxidos. El calentamiento del metal con S da MS_2 (M = Ru, Os) que contiene $[S_2]^{2-}$ y adopta la estructura de pirita (*véase* [illegible]). La mayor parte de la química de Ru(II) y Os(II) está relacionada con los complejos, todos ellos diamagnéticos, d^6 de bajo espín y, con unas pocas excepciones, octaédricos. Vimos en la Sección 20.3 que los valores de Δ_o (para un grupo de complejos relacionados) son mayores para los metales de la segunda y tercera fila que para el primer miembro de la tríada y están favorecidos los complejos de bajo espín. Se conoce un gran número de complejos de Ru(II) y solo podemos dar una breve introducción.

Los aniones hidruro $[RuH_6]^{4-}$ y $[OsH_6]^{4-}$ (análogos de $[FeH_6]^{4-}$, Figura 9.12b) se forman calentando el metal con MgH_2 o BaH_2 a presión de H_2. No hay complejos halo sencillos; la reducción con H_2 o electroquímica de $RuCl_3 \cdot xH_2O$ en MeOH produce disoluciones azules (*azules de rutenio*) que, a pesar de su utilidad sintética en la preparación de complejos de Ru(II), no han sido totalmente caracterizadas. Las especies azules presentes han sido formuladas de manera diversa, pero parece probable que sean aniones clúster.

Las reacciones de sustitución que implican Ru(II) o Os(II) se ven afectadas por la falta de reactividad cinética del ion d^6 de bajo espín (*véase* [illegible]) y los métodos de preparación de complejos M(II) parten con frecuencia de los estados de oxidación superiores, por ejemplo $RuCl_3 \cdot xH_2O$ o $[OsCl_6]^{2-}$. La reducción de disoluciones acuosas de $RuCl_3 \cdot xH_2O$ a partir de las cuales se ha precipitado Cl^- con Ag^+ produce $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$;

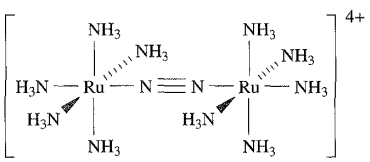
no existe el análogo de Os(II). En el aire, $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ se oxida fácilmente (Ecuación 22.91) pero en las sales de Tutton (*véase*) está presente $M_2Ru(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (M = Rb, NH_4). Su estructura ha sido determinada en la sal $[Ru(H_2O)_6][4\text{-}MeC_6H_4SO_3]_2$ (*véase* la discusión sobre $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$). A 200 bar de presión de N_2, $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ reacciona para dar $[Ru(H_2O)_5(N_2)]^{2+}$. Se forma la especie relacionada $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ (que puede aislarse como la sal cloruro y es estructuralmente similar a **22.51**) por el Esquema de reacción 22.95 o por reducción con N_2H_4 de disoluciones acuosas de $RuCl_3 \cdot xH_2O$.†

$$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} \xrightarrow{Zn/Hg} [Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{N_2,\ 100\ bar} [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} \qquad (22.95)$$

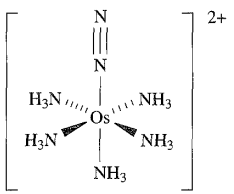
El catión $[(H_3N)_5Ru(\mu\text{-}N_2)Ru(NH_3)_5]^{4+}$ (**22.50**) se forma cuando $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ reacciona con $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ o cuando se reduce $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$ acuoso con amalgama de Zn en N_2. La reducción de $[OsCl_6]^{2-}$ con N_2H_4 da $[Os(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ (**22.51**) que puede ser oxidado o convertido en el complejo bis(N_2) (Ecuación 22.96); obsérvese la presencia del ligando aceptor π que estabiliza el Os(II).

$$[Os(NH_3)_5(N_2)]^{2+} \begin{cases} \xrightarrow[-2H_2O]{HNO_2} cis\text{-}[Os(NH_3)_4(N_2)_2]^{2+} \\ \xrightarrow{Ce^{4+}} [Os(NH_3)_5(N_2)]^{3+} \end{cases} \qquad (22.96)$$



N–N = 112 pm Ru–N_{puente} = 193 pm
Ru–N(NH_3) = 212–214 pm

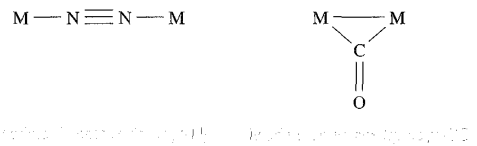
(22.50)



N–N = 112 pm Os–N(N_2) = 184 pm
Os–N(NH_3) = 214–215 pm

(22.51)

La mayor parte de los complejos dinitrógeno se descomponen al calentar los suavemente, pero los de Ru, Os e Ir pueden calentarse hasta 370-470 K. Aunque el enlace en una unidad M–N≡N lineal terminal puede describirse de manera análoga a una unidad M–C≡O, los modos de formar puentes del N_2 y el CO son diferentes como se ve en **22.52**; la coordinación del CO a los metales se describe en la Sección 23.2.



(22.52)

El complejo $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ (que se oxida en el aire, Ecuación 22.92) se prepara por reacción de $RuCl_3 \cdot xH_2O$ con polvo de Zn en disolución concentrada de NH_3. El complejo de Os(II) análogo puede formarse en NH_3 líquido pero es inestable. La reacción de HNO_2 con $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ da el complejo nitrosilo $[Ru(NH_3)_5(NO)]^{3+}$ en el cual el ángulo Ru–N–O está próximo a 180°. Se conocen numerosos complejos nitrosilo mononucleares de rutenio. En todos estos complejos $[Ru(NH_3)_5(NO)]^{3+}$, $[RuCl_5(NO)]^{2-}$, $[RuCl(bpy)_2(NO)]^{2+}$, *mer,trans*-$[RuCl_3(PPh_3)_2(NO)]$ y $[RuBr_3(Et_2S)(Et_2SO)(NO)]$ (Figura 22.18a), la unidad Ru–N–O es lineal y se asigna formalmente un estado Ru(II). Sin un conocimiento previo de las propiedades estructurales y espectroscópicas de los complejos nitrosilo (*véase*), el estado de oxidación del centro metálico permanece ambiguo, por ejemplo en $[RuCl(NO)_2(PPh_3)_2]$ (Figura 22.18b). Se forman complejos nitrosilo de rutenio estables durante el proceso de extracción en la recuperación de uranio y plutonio de los residuos nucleares siendo difíciles de eliminar; el ^{106}Ru es un producto de fisión de uranio y plutonio y el uso de HNO_3 y TBP (*véase*) en el proceso de extracción facilita la formación de complejos que contienen Ru(NO).

Los tris-quelatos $[Ru(en)_3]^{2+}$, $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (Figura 9.2) y $[Ru(phen)_3]^{2+}$ se preparan de manera análoga a $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$. El complejo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ se está estudiando mucho como fotosensibilizador; absorbe luz a 452 nm para dar un estado singlete excitado $^1\{[Ru(bpy)_3]^{2+}\}^*$ (Figura 22.19) que resulta de la transferencia de un electrón del centro de Ru(II) a un orbital π^* bpy, es decir, puede considerarse que el estado excitado contiene Ru(III), dos bpy y un $[bpy]^-$. El estado singlete excitado declina rápidamente a un estado excitado triplete,‡ cuya vida en disolución acuosa a 298 K es 600 ns, tiempo lo suficientemente largo para permitir que haya actividad redox. Los potenciales de reducción estándar de la Figura 22.19 muestran que el estado excitado $^3\{[Ru(bpy)_3]^{2+}\}^*$ es mejor oxidante *y* también reductor que el estado fundamental $[Ru(bpy)_3]^{2+}$; en disolución neutra, por

† Gran parte del interés en los complejos que contienen ligandos N_2 reside en la posibilidad de reducir el ligando a NH_3: *véase* Y. Nishibayashi, S. Iwai and M. Hidai (1998) *Science*, vol. 279, p. 540.

† Para una revisión detallada, *véase*: A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser and A. von Zelewsky (1988) *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 84, p. 85 – «Complejos polipiridina de Ru(II): fotofísica, fotoquímica, electroquímica y quimioluminiscencia». Para una introducción a los principios fotoquímicos, *véase*: C. E. Wayne and R. P. Wayne (1996) *Photochemistry*, Oxford University Press Primer Series, Oxford.

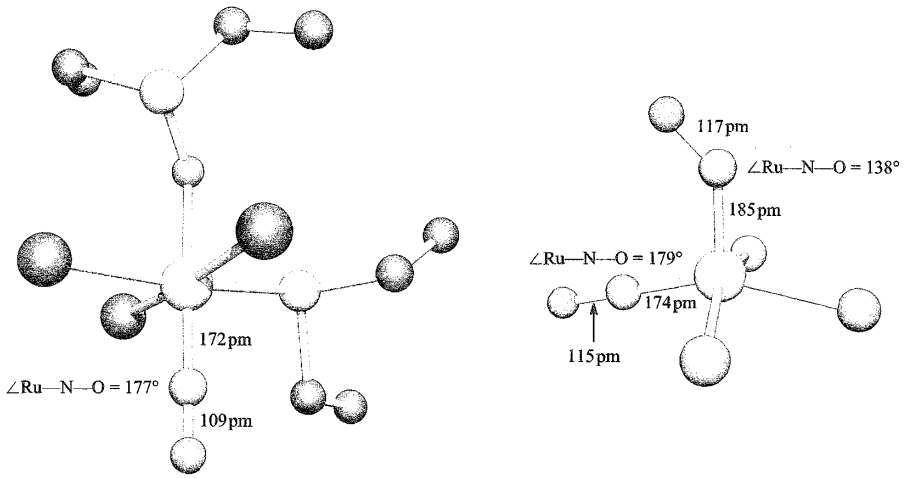
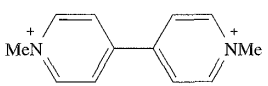


Fig. 22.18 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $[RuBr_3(Et_2S)(Et_2SO)(NO)]$ [R. K. Coll *et al.* (1987) *Inorg. Chem.*, vol. 26, p. 106] y (b) $[RuCl(NO)_2(PPh_3)_2]$ (solo se muestran los átomos de P de los grupo PPh_3) [C. G. Pierpont *et al.* (1972) *Inorg. Chem.*, vol. 11, p. 1088]. Los átomos de hidrógeno se omiten en (a); código de colores: Ru, gris pálido; Br, marrón; Cl, verde; O, rojo; S, amarillo; P, naranja; C, gris.

ejemplo, el H_2O puede ser oxidada o reducida por el complejo excitado. En la práctica, el sistema solo funciona en presencia de un *agente de enfriamiento* como el metil viologen (paraquat), $[MV]^{2+}$ (**22.53**) y un dador sacrificial, D (se utiliza con frecuencia $[EDTA]^{4-}$) que reduce $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ a $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. El Esquema 22.97 resume el uso de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ como fotosensibilizador en la producción fotolítica de H_2 a partir de H_2O (*véase* Capítulo 5). Sin embargo, éste y otros esquemas de reacción similares no están todavía adaptados para la aplicación comercial.



(22.53)

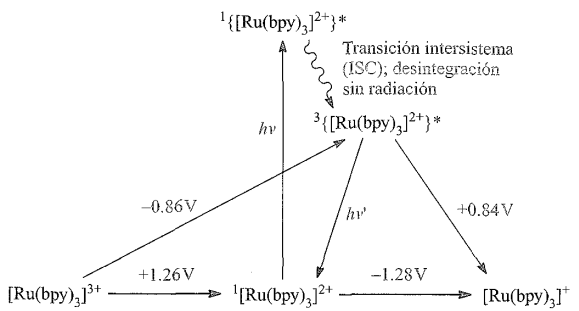
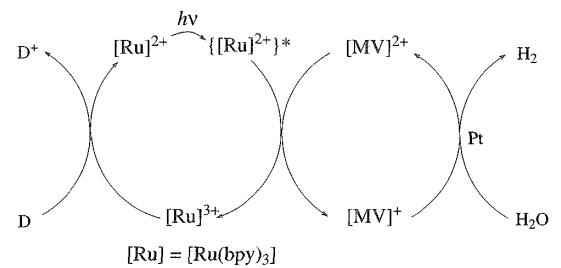
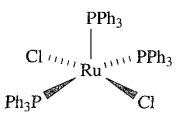


Fig. 22.19 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (d^6 de bajo espín es un estado singlete) absorbe luz para dar un estado excitado que decae rápidamente a un estado excitado de vida más larga, $^3\{[Ru(bpy)_3]^{2+}\}^*$. Dicho estado puede decaer por emisión o puede experimentar una transferencia de electrones. Se dan los potenciales de reducción estándar para procesos de un electrón en los que intervienen $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ y $\{[Ru(bpy)_3]^{2+}\}^*$.

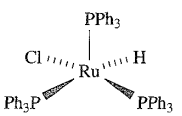


(22.97)

Muchos complejos de bajo estado de oxidación de Ru y Os, entre ellos los de Ru(II) y Os(II), están estabilizados por ligandos PR_3 (aceptores π). El tratamiento de $RuCl_3 \cdot xH_2O$ con PPh_3 en EtOH/HCl a reflujo conduce a *mer*-$[RuCl_3(PPh_3)_3]$ o con exceso de PPh_3 en MeOH a reflujo, $[RuCl_2(PPh_3)_3]$. La reacción con H_2 convierte $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ en $[HRuCl(PPh_3)_3]$ que es un catalizador de hidrogenación para 1-alquenos (*véase* Capítulo 13). Tanto $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ como $[HRuCl(PPh_3)_3]$ tienen estructura piramidal de base cuadrada (**22.54** y **22.55**).



(22.54)



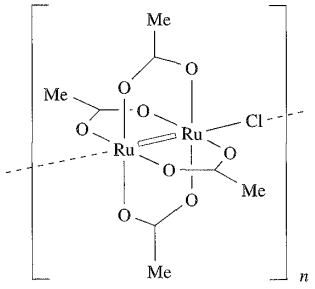
(22.55)

Complejos de rutenio de valencia mixta

La Ecuación 22.94 mostraba la formación del complejo de Os(III) $[Os_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4Cl_2]$. Para el rutenio, el panorama es di-

ferente y en la Reacción 22.98 el producto es un polímero Ru(II)/Ru(III) (**22.56**).

$$RuCl_3 \cdot x \xrightarrow{MeCO_2H,\ (MeCO)_2O} [Ru_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4Cl]_n \qquad (22.98)$$



═══ = enlace múltiple (*véase* texto)

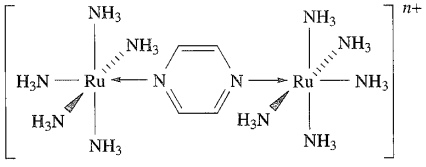
(22.56)

El complejo **22.56** posee formalmente un núcleo $\{Ru_2\}^{5+}$ y de la Figura 21.15 se podría predecir una configuración $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*1}$. Sin embargo, el paramagnetismo observado correspondiente a tres electrones desapareados es consistente con que el nivel π^* sea de menor energía que el δ^*, es decir, $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*2}\delta^{*1}$. Este reordenamiento recuerda el cruzamiento s-p entre especies diatómicas de la primera fila (Figura 1.23) y pone de manifiesto la importancia de utilizar *hechos experimentales* al construir e interpretar diagramas OM cualitativos.

El catión de *Creutz-Taube* $[(H_3N)_5Ru(\mu\text{-pz}')Ru(NH_3)_5]^{5+}$ (pz′ = pirazina) es un miembro de una serie de cationes **22.57** (Ecuación 22.99).

$$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$$

$$\xrightarrow[-2H_2O]{pz'} [(H_3N)_5Ru(\mu\text{-pz}')Ru(NH_3)_5]^{4+} \xrightarrow{Ag^+} [(H_3N)_5Ru(\mu\text{-pz}')Ru(NH_3)_5]^{5+} \xrightarrow{Ce^{4+}} [(H_3N)_5Ru(\mu\text{-pz}')Ru(NH_3)_5]^{6+} \qquad (22.99)$$



(22.57)

Cuando la carga es 4+ o 6+, los complejos son especies de Ru(II)/Ru(II) o Ru(III)/Ru(III), respectivamente. Para $n = 5$, podría formularse una especie Ru(II)/Ru(III) de valencia mixta pero los datos espectroscópicos y estructurales demuestran que los centros de Ru son equivalentes, con una deslocalización de carga a través de los puentes de pirazina. Dicha transferencia de electrones (*véase*) no se observa en todas las especies relacionadas. Por ejemplo, $[(bpy)_2ClRu(\mu\text{-pz}')RuCl(bpy)_2]^{3+}$ exhibe una absorción de transferencia de carga intervalencia en su espectro electrónico, lo que indica una formulación Ru(II)/Ru(III); $[(H_3N)_5Ru^{III}(\mu\text{-pz}')Ru^{II}Cl(bpy)_2]^{4+}$ es similar.

22.10 Grupo 9: rodio e iridio

Los metales

Rodio e iridio son metales poco reactivos; reaccionan con el O_2 o los halógenos solo a temperatura elevada (*véase* a continuación) y tampoco les ataca el *agua regia*. Los metales se disuelven en álcalis fundidos. Para Rh e Ir, el intervalo de estados de oxidación (Tabla 19.3) y la estabilidad de los más elevados son menores que para Ru y Os. Los estados más importantes son Rh(III) e Ir(III), es decir, d^6 que es siempre de bajo espín, dando complejos diamagnéticos y cinéticamente inertes (*véase*).

Estados de oxidación elevados de rodio e iridio: M(VI) y M(V)

Rodio(VI) e iridio(VI) existen solo en RhF_6 negro e IrF_6 amarillo, que se forman calentando los metales con F_2 a presión y enfriando los productos volátiles. RhF_6 e IrF_6 son monómeros octaédricos. Los pentafluoruros se preparan por combinación directa de los elementos (Ecuación 22.100) o por reducción de MF_6 y son sensibles a la humedad (Reacción 22.101) y reactivos. Son tetrámeros y análogos estructurales de NbF_5 (**22.5**).

$$2RhF_5 \xrightarrow{M = Rh,\ 520\ K,\ 6\ bar} 2M + 5F_2 \xrightarrow{M = Ir,\ 650\ K} 2IrF_5 \qquad (22.100)$$

$$IrF_5 \xrightarrow{H_2O} IrO_2 \cdot xH_2O + HF + O_2 \qquad (22.101)$$

Para M(V) y M(VI) no se conocen compuestos binarios con los halógenos más pesados ni óxidos. El fluoruro de iridio(VI) es el precursor de $[Ir(CO)_6]^{3+}$, único ejemplo hasta la fecha de un catión metal carbonilo binario tripositivo. Compárese la Reacción 22.102 (reducción de IrF_6 a $[Ir(CO)_6]^{3+}$) con la Reacción 22.78 (reducción de OsF_6 a $[Os(CO)_6]^{2+}$).

$$2IrF_6 + 12SbF_5 + 15CO \xrightarrow[\text{en } SbF_5]{320\ K,\ 1\ bar\ CO} 2[Ir(CO)_6][Sb_2F_{11}]_3 + 3COF_2 \qquad (22.102)$$

Pueden prepararse sales de $[MF_6]^-$ octaédrico (M = Rh, Ir) en HF o disolventes interhalogenados (Reacción 22.103). Al tratarlos con agua, desprenden O_2 formando compuestos de Rh(IV) e Ir(IV).

$$RhF_5 + KF \xrightarrow{HF \text{ o } IF_5} K[RhF_6] \qquad (22.103)$$

Se conocen varios complejos hidruro de Ir(V), por ejemplo $[IrH_5(PMe_3)_2]$.

Rodio(IV) e iridio(IV)

Los únicos haluros neutros comprobados de Rh(IV) e Ir(IV) son los fluoruros inestables; no se conocen oxohaluros. La reacción de $RhBr_3$ o $RhCl_3$ con BrF_3 da RhF_4; IrF_4 se prepara por reducción de IrF_6 o IrF_5 con Ir, pero por encima de 670 K el IrF_4 se desproporciona (Ecuación 22.104). Antes de 1965, los informes sobre «IrF_4» eran erróneos y en realidad describían IrF_5.

$$8IrF_5 + 2Ir \xrightarrow{670\ K} 10IrF_4 \xrightarrow{>670\ K} 5IrF_3 + 5IrF_5 \qquad (22.104)$$

El óxido de iridio(IV) se forma cuando se calienta Ir con O_2 y es el único óxido de Ir bien conocido. También se prepara por hidrólisis controlada de $[IrCl_6]^{2-}$ en disolución alcalina. El calentamiento de Rh y O_2 da Rh_2O_3 (*véase* a continuación) a menos que la reacción se lleve a cabo a presión elevada, en cuyo caso se obtiene RhO_2. RhO_2 e IrO_2 adoptan la estructura del rutilo ( ).

Puede prepararse la serie de halo aniones paramagnéticos (d^5 de bajo espín) $[MX_6]^{2-}$ con M = Rh, X = F, Cl y M = Ir, X = F, Cl, Br, pero las especies de Ir(IV) son las más estables; $[RhF_6]^{2-}$ y $[RhCl_6]^{2-}$ (Ecuaciones 22.105 y 22.106) se hidrolizan a RhO_2 con un exceso de H_2O. Se preparan sales de metales alcalinos blancas de $[IrF_6]^{2-}$ por la Reacción 22.107; $[IrF_6]^{2-}$ es estable en disolución neutra o ácida pero se descompone en álcali.

$$2KCl + RhCl_3 \xrightarrow{BrF_3} K_2[RhF_6] \qquad (22.105)$$

$$CsCl + [RhCl_6]^{3-} \xrightarrow{Cl_2,\ aqu.} Cs_2[RhCl_6] \qquad (22.106)$$

$$M[IrF_6] \xrightarrow{H_2O} M_2[IrF_6] + IrO_2 + O_2$$

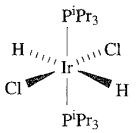
$$(M = Na, K, Rb, Cs) \qquad (22.107)$$

Las sales de $[IrCl_6]^{2-}$ son productos de partida habituales en la química del Ir. Las sales de metales alcalinos se preparan por cloración de una mezcla de MCl e Ir; $Na_2[IrCl_6]\cdot 3H_2O$, $K_2[IrCl_6]$ y $H_2[IrCl_6]\cdot xH_2O$ (*ácido cloroirídico*) están disponibles comercialmente. El ion $[IrCl_6]^{2-}$ se reduce cuantitativamente (Ecuación 22.108) con KI o $[C_2O_4]^{2-}$ y se utiliza como oxidante en algunas reacciones orgánicas. En disolución alcalina, $[IrCl_6]^{2-}$ se descompone desprendiendo O_2 pero la reacción se invierte en disolución fuertemente ácida (*véase*). Cuando intervienen en reacciones, $[IrCl_6]^{2-}$ se reduce con frecuencia a Ir(III) (Esquema 22.109), pero reacción con Br^- da $[IrBr_6]^{2-}$.

$$[IrCl_6]^{2-} + e^- \rightleftharpoons [IrCl_6]^{3-} \qquad E^\circ = +0.87\ V \qquad (22.108)$$

$$[IrCl_6]^{2-} \begin{cases} \xrightarrow{[CN]^-} [Ir(CN)_6]^{3-} \\ \xrightarrow{NH_3} [Ir(NH_3)_5Cl]^{2+} \xrightarrow{NH_3} [Ir(NH_3)_6]^{3+} \\ \xrightarrow{Et_2S} [IrCl_3(SEt_2)_3] \end{cases} \qquad (22.109)$$

Ir(IV) presenta normalmente coordinación octaédrica. Los complejos con dadores *O* son relativamente pocos e incluyen $[Ir(OH)_6]^{2-}$ (la sal de K^+ roja se prepara calentando $Na_2[IrCl_6]$ con KOH), $[Ir(NO_3)_6]^{2-}$ (formado por tratamiento de $[IrBr_6]^{2-}$ con N_2O_5) y $[Ir(ox)_3]^{2-}$ (preparado por oxidación de $[Ir(ox)_3]^{3-}$). Los complejos con dadores del grupo 15 incluyen $[IrCl_4(phen)]$, $[IrCl_2H_2(P^iPr_3)_2]$ (**22.58**) y *trans*-$[IrBr_4(PEt_3)_2]$.



(22.58)

Rodio(III) e iridio(III)

Los haluros binarios MX_3 cuando M = Rh, Ir y X = Cl, Br, I pueden prepararse calentando los elementos adecuados. Las Reacciones 22.110 y 22.111 muestran rutas a MF_3; la reacción directa de M y F_2 conduce a fluoruros superiores (por ejemplo, Ecuación 22.100).

$$RhCl_3 \xrightarrow{F_2,\ 750\ K} RhF_3 \qquad (22.110)$$

$$Ir + IrF_6 \xrightarrow{750\ K} 2IrF_3 \qquad (22.111)$$

$RhCl_3$ y α-$IrCl_3$ anhidros adoptan una estructura en capas y son isomorfos de $AlCl_3$; el α-$IrCl_3$ marrón se convierte en la forma β roja a 870-1020 K. Se dispone comercialmente de $RhCl_3\cdot 3H_2O$ (rojo oscuro) e $IrCl_3\cdot 3H_2O$ (verde oscuro), solubles en agua, siendo precursores comunes en la química de Rh e Ir. La Figura 22.20 muestra una selección de complejos formados a partir de $IrCl_3\cdot 3H_2O$. Obsérvese especialmente la formación de $[Ir(bpy)_2(bpy\text{-}C,N)]^{2+}$: éste contiene un ligando 2,2′-bipiridina que ha experimentado una *ortometalación*. Como muestra la estructura de la Figura 22.20, tiene lugar la desprotonación de la 2,2′-bipiridina en posición 6 para dar el ligando $[bpy\text{-}C,N]^-$. Esto deja un átomo de N sin coordinar que puede ser protonado como se observa en $[Ir(bpy)_2(Hbpy\text{-}C,N)]^{3+}$.

El óxido Ir_2O_3 se conoce solo como un sólido impuro. El óxido de rodio(III) está bien caracterizado y se prepara calentando los elementos a presión ordinaria o por descomposición térmica de $Rh(NO_3)_3$ (Ecuación 22.112). Se conocen varios polimorfos de Rh_2O_3; el α-Rh_2O_3 tiene estructura de corindón (*véase*).

$$4Rh(NO_3)_3\cdot 6H_2O \xrightarrow{1000\ K} 2Rh_2O_3 + 24H_2O + 12NO_2 + 3O_2 \qquad (22.112)$$

En presencia de $HClO_4$ acuoso puede formarse $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ octaédrico, aunque se hidroliza (Ecuación 22.113). $Rh(ClO_4)_3\cdot 6H_2O$ cristalino contiene $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$, es decir, debe ser formulado como $[Rh(H_2O)_6][ClO_4]_3$. El ion $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$ existe en disolución acuosa en presencia de $HClO_4$ concentrado. Los iones hexaacuo están presentes en los alumbres cristalinos $CsM(SO_4)_2\cdot 12H_2O$ (M = Rh, Ir).

$$[Rh(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Rh(H_2O)_5(OH)]^{2+} + [H_3O]^+$$

$$pK_a = 3.33 \qquad (22.113)$$

Cuando se disuelve $Rh_2O_3\cdot H_2O$ en una cantidad limitada de HCl acuoso, se forma $RhCl_3\cdot 3H_2O$ (formulado mejor como $[RhCl_3(H_2O)_3]$). Se conocen todos los miembros de la serie

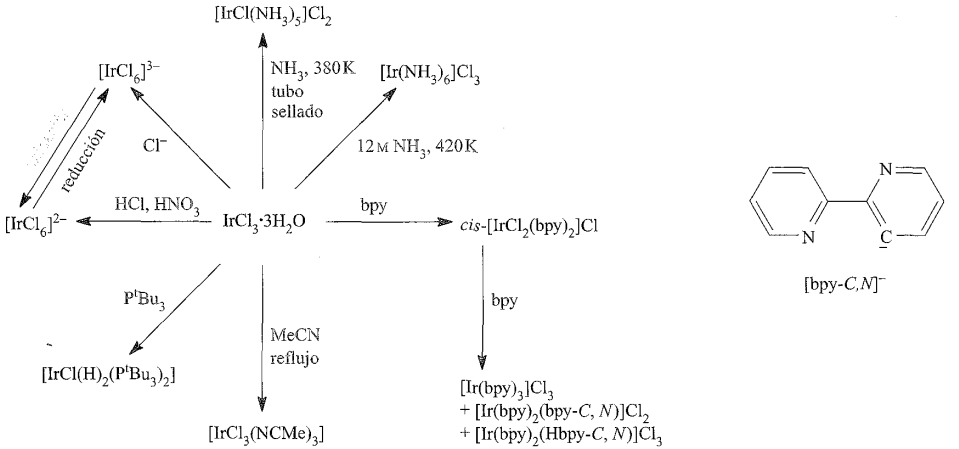
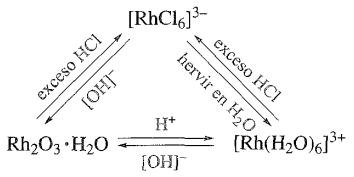


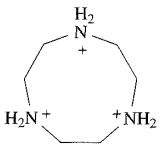
Fig. 22.20 Reacciones seleccionadas de $[IrCl_3 \cdot xH_2O$. En los complejos $[Ir(bpy)_2(bpy\text{-}C,N)]^{2+}$ y $[Ir(bpy)_2(Hbpy\text{-}C,N)]^{3+}$, los ligandos que se coordinan de modo *C,N* han experimentado una *ortometalación* en la cual se ha roto un enlace C–H y se ha creado formalmente una posición de coordinación C^-.

$[RhCl_n(H_2O)_{6-n}]^{(3-n)+}$ ($n = 0 - 6$) y pueden prepararse en disolución por reacción de $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ con Cl^- o por sustitución partiendo de $[RhCl_6]^{3-}$ (*véase*). En el Esquema 22.114 se dan interconversiones en las que intervienen $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ y $[RhCl_6]^{3-}$.

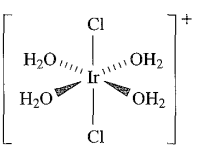


(22.114)

La reducción de $[IrCl_6]^{2-}$ con SO_2 da $[IrCl_6]^{3-}$ (Figura 22.20) que se hidroliza en H_2O a $[IrCl_5(H_2O)]^{2-}$ (aislado como la sal de $[NH_4]^+$ verde), $[IrCl_4(H_2O)_2]^-$ y $[IrCl_3(H_2O)_3]$. La reacción de $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$ con **[22.59]**Cl_3 en Cs_2SO_4 acuoso produce **[22.59]**$[IrCl_2(H_2O)_4][SO_4]_2$ que contiene el catión **22.60** para el cual $pK_a(1) = 6.31$.



(22.59)



(22.60)

Las rutas a los complejos amino de Ir(III) se mostraron en la Figura 22.20. Para Rh(III), es más difícil formar $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ que $[Rh(NH_3)_5Cl]^{2+}$ (Ecuación 22.115). La reacción de $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ con polvo de Zn y NH_3 acuoso da $[Rh(NH_3)_5H]^{2+}$.

$$RhCl_3 \cdot 3H_2O \xrightarrow{\Delta} [RhCl(NH_3)_5]Cl_2$$

$$\xrightarrow[\text{tubo sellado}]{NH_3,\ 373\ K} [Rh(NH_3)_6]Cl_3 \qquad (22.115)$$

Existen numerosos complejos octaédricos de Rh(III) e Ir(III); los precursores comunes incluyen $[IrCl_6]^{3-}$ (por ejemplo, sales de Na^+, K^+ o $[NH_4]^+$), $[RhCl(NH_3)_5]Cl_2$, $[Rh(H_2O)(NH_3)_5][ClO_4]_3$ (obtenido por tratamiento de $[RhCl(NH_3)_5]Cl_2$ con $AgClO_4$) y *trans*-$[RhCl_2(py)_4]^+$ (preparado a partir de $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ y piridina). Los Esquemas 22.116 y 22.117 dan ejemplos seleccionados.

$$[IrCl_6]^{3-} \begin{cases} \xrightarrow{\text{en, }\Delta} [Ir(en)_3]^{3+} \\ \xrightarrow[\text{py en EtOH}]{} \textit{trans}\text{-}[IrCl_2(py)_4]^+ \\ \xrightarrow{ox^{2-},\ \Delta} [Ir(ox)_3]^{3-} \\ \xrightarrow{HNO_3,\ \text{conc }\Delta} [Ir(NO_3)_6]^{3-} \end{cases} \qquad (22.116)$$

$$[RhCl_2(py)_4]^+ \begin{cases} \xrightarrow{en,\ H_2O} \textit{cis}\text{-}[RhCl(en)_2(py)]^{2+} \\ \xrightarrow{EtOH,\ \Delta} \textit{mer}\text{-}[RhCl_3(py)_3] \\ \xrightarrow{\text{en } CHCl_3,\ \Delta} [RhCl_3(py)_2]_n \\ \xrightarrow{NH_3} [RhCl(NH_3)_5]^{2+} \\ \xrightarrow{ox^{2-},\ \Delta} [Rh(NH_3)_4(ox)]^+ \end{cases} \qquad (22.117)$$

Rodio(III) e Ir(III) forman complejos tanto con dadores duros como blandos y entre los ejemplos (además de los anteriores y los de la Figura 22.20) están:

- dadores *N*: $[Ir(NO_2)_6]^{3-}$, *cis*-$[RhCl_2(bpy)_2]^+$, $[Rh(bpy)_2(phen)]^{3+}$, $[Rh(bpy)_3]^{3+}$, $[Rh(en)_3]^{3+}$;
- dadores *O*: $[Rh(acac)_3]$, $[Ir(acac)_3]$, $[Rh(ox)_3]^{3-}$;
- dadores *P*: *fac*- y *mer*-$[IrH_3(PPh_3)_3]$, $[RhCl_4(PPh_3)_2]^-$, $[RhCl_2(H)(PPh_3)_2]$;
- dadores *S*: $[Ir(NCS\text{-}S)_6]^{3-}$ (Figura 22.21a), *mer*-$[IrCl_3(SEt_3)_3]$, $[Ir(S_6)_3]^{3-}$ (Figura 22.21b).

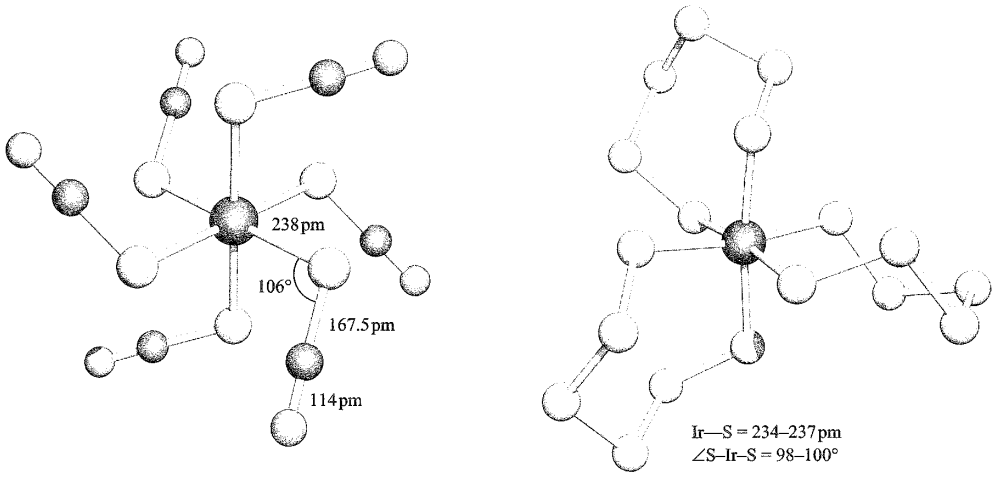


Fig. 22.21 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $[Ir(NCS\text{-}S)_6]^{3-}$ en la sal $[Me_4N]^+$ [J.-U. Rohde *et al.* (1998) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 624, p. 1319] y (b) $[Ir(S_6)_3]^{3-}$ en la sal $[NH_4]^+$ [T. E. Albrecht-Schmitt *et al.* (1996) *Inorg. Chem.*, vol. 35, p. 7273]. Código de colores: Ir, rojo; S, amarillo; C, gris; N, azul.

Ambos iones metálicos forman $[M(CN)_6]^{3-}$. $[Ir(NH_3)_5(NCS)]^{2+}$ presenta isomería de enlace, es decir, pueden aislarse $[Ir(NH_3)_5(NCS\text{-}N)]^{2+}$ y $[Ir(NH_3)_5(NCS\text{-}S)]^{2+}$. El ligando nitrito en $[Ir(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$ experimenta un cambio de coordinación *O* a *N* en disolución alcalina.

Ejercicios de autoevaluación

1. $[Rh_2Cl_9]^{3-}$ y $[Rh_2Br_9]^{3-}$ poseen una estructura octaédrica con caras compartidas. Al calentar una disolución de carbonato de propileno de las sales $[Bu_4N]^+$ de $[Rh_2Cl_9]^{3-}$ y $[Rh_2Br_9]^{3-}$ se obtiene una mezcla de $[Rh_2Cl_nBr_{9-n}]^{3-}$ ($n = 0 - 9$) en la cual están presentes todas las especies posibles. Sugerir una técnica experimental que pueda utilizarse para detectar estas especies. Suponiendo que se retiene la estructura octaédrica con caras compartidas, dibujar la estructura de todos los posibles isómeros para $n = 5$.
[*Respuesta véase*: J.-U. Vogt *et al.* (1995) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 621, p. 186]

2. Comentar los factores que determinan la tendencia en los valores de Δ_o tabulados a continuación.

Complejo	Δ_o/cm^{-1}	Complejo	Δ_o/cm^{-1}
$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$	25 500	$[Rh(CN)_6]^{3-}$	44 400
$[RhCl_6]^{3-}$	19 300	$[RhBr_6]^{3-}$	18 100
$[Rh(NH_3)_6]^{3+}$	32 700	$[Rh(NCS\text{-}S)_6]^{3-}$	19 600

[*Respuesta véase* Tabla 20.2 y discusión]

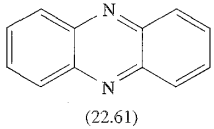
Rodio(II) e iridio(II)

Los complejos mononucleares de Rh(II) e Ir(II) son relativamente raros. La química del Rh(II) se distingue bastante de la del Ir(II) porque los dímeros del tipo $[Rh_2(\mu\text{-}L)_4]$ y $[Rh_2(\mu\text{-}L)_4L'_2]$ se conocen bien pero los análogos de Ir son poco comunes. Los dímeros de Rh(II) más conocidos contienen puentes carboxilato (Figuras 22.22a y 22.22b); otros ligandos puente incluyen $[RC(O)NH]^-$ y $[RC(O)S]^-$. Los dímeros $[Rh_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4L_2]$ (L = MeOH o H_2O) se preparan por las Reacciones 22.118 y 22.119; los ligandos axiales pueden ser eliminados calentando *a vacío* o sustituidos (por ejemplo, Reacción 22.120).

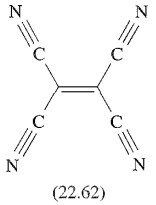
$$RhCl_3 \cdot 3H_2O \xrightarrow[MeOH\ reflujo]{MeCO_2H/Na[MeCO_2]} [Rh_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4(MeOH)_2] \quad (22.118)$$

$$[NH_4]_3[RhCl_6] \xrightarrow[EtOH,\ H_2O]{MeCO_2H} [Rh_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4(H_2O)_2] \quad (22.119)$$

$$[Rh_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4(H_2O)_2] \begin{cases} \xrightarrow{py} [Rh_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4(py)_2] \\ \xrightarrow{SEt_2} [Rh_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4(SEt_2)_2] \end{cases} \quad (22.120)$$



(22.61)

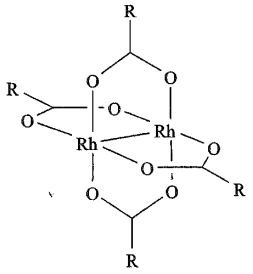


(22.62)

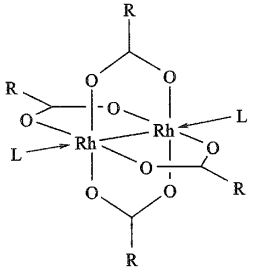
La Figura 22.22c muestra la estructura de

$[Rh_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4(H_2O)_2]$

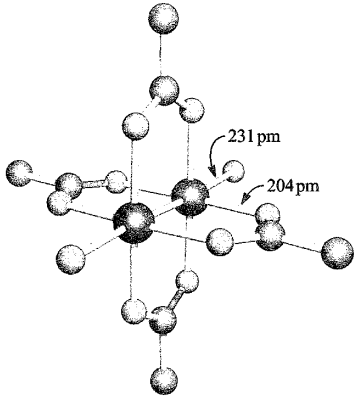
y los complejos relacionados son similares. Si el ligando axial tiene un segundo átomo dador en la orientación adecuada, pue-



(a)



(b)



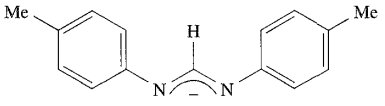
Rh—Rh = 238.5 pm

(c)

Fig. 22.22 Representación esquemática de dos familias de dímeros carboxilato de Rh(II): (a) $[Rh_2(\mu\text{-}O_2CR)_4]$ y (b) $[Rh_2(\mu\text{-}O_2CR)_4L_2]$. Estructura de $[Rh_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4(H_2O)_2]$ (átomos de H omitidos) determinada por difracción de rayos X [F. A. Cotton *et al.* (1971) *Acta Crystallogr., Sect. B*, vol. 27, p. 1664]; código de colores: Rh, azul; C, gris; O, rojo.

den resultar cadenas poliméricas en las cuales L′ hace de puente entre unidades $[Rh_2(\mu\text{-}L)_4]$, por ejemplo cuando L′ = **22.61** o **22.62**. Cada dímero contiene formalmente un núcleo $\{Rh_2\}^{4+}$ que (por la Figura 21.15) tiene una configuración $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$ y un enlace *sencillo* Rh–Rh. Compárese éste con los dímeros de Mo(II), Re(III) y Os(III) con enlace múltiple, vistos anteriormente.

El único ejemplo de un dímero $[Ir_2(\mu\text{-}L)_4]$ con un núcleo $\{Ir_2\}^{4+}$ y un enlace sencillo Ir–Ir (252 pm) ocurre para $L^- =$ **22.63**.

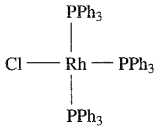


Base conjugada de *N,N′*-di-4-tolilformamidina

(22.63)

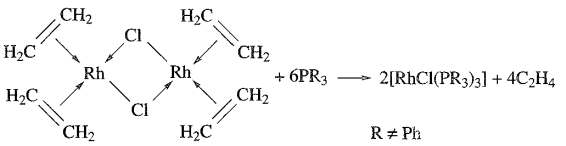
Rodio(I) e iridio(I)

El estado de oxidación +1 está estabilizado por ligandos aceptores π como fosfinas, estando favorecida la coordinación plano-cuadrada y, en menor grado, la bipiramidal trigonal. Al ser especies de bajo estado de oxidación, resulta adecuado considerar el enlace en función de la regla de los 18 electrones (Sección 20.4). De hecho, la mayoría de los complejos de Rh(I) son especies de 16 electrones plano-cuadradas y algunos, como $[RhCl(PPh_3)_3]$ (*catalizador de Wilkinson*, **22.64**), tienen importantes aplicaciones en catálisis homogénea (*véase* Capítulo 26). La preparación de $[RhCl(PPh_3)_3]$ supone la reducción de Rh(III) con PPh_3 (Ecuación 22.121). Otros complejos $[RhCl(PR_3)_3]$ se preparan por rutas como la 22.122; se describen complejos alqueno como los de esta reacción en el Capítulo 26. Partiendo de $[RhCl(PPh_3)_3]$, se puede obtener una variedad de complejos plano-cuadrados en los que los ligandos fosfina se mantienen para estabilizar el centro de Rh(I), por ejemplo Esquema 22.123.



(22.64)

$$RhCl_3 \cdot 3H_2O + 6PPh_3 \xrightarrow{\text{EtOH, reflujo}} [RhCl(PPh_3)_3] + \cdots \qquad (22.121)$$

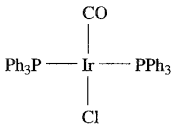


(22.122)

$$[RhCl(PPh_3)_3] \begin{cases} \xrightarrow{NaBH_4} [RhH(PPh_3)_3] \\ \xrightarrow[EtOH,\ H_2O]{[Me_3O][BF_4]} [Rh(MeCN)(PPh_3)_3][BF_4] \\ \xrightarrow{RCO_2H} [Rh(O_2CR\text{-}O)(PPh_3)_3] \end{cases} \qquad (22.123)$$

El tratamiento de $[RhCl(PPh_3)_3]$ con $TlClO_4$ da el perclorato del catión trigonal plano $[Rh(PPh_3)_3]^+$. El complejo plano-cuadrado de Ir(I) *trans*-$[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ (*compuesto de Vaska*, **22.65**) es

estrictamente organometálico puesto que contiene un enlace Ir–C, pero es un precursor importante en la química del Ir(I). Tanto *trans*-$[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ como $[RhCl(PPh_3)_3]$ experimentan muchas reacciones de adición oxidativa (*véase*) en las cuales el centro de M(I) se oxida a M(III).



(22.65)

22.11 Grupo 10: paladio y platino

Los metales

A 298 K, Pd y Pt en cantidad son resistentes a la corrosión. El paladio es más reactivo que el Pt y a temperatura elevada es atacado por O_2, F_2 y Cl_2 (Ecuación 22.124).

$$PdO \xleftarrow{O_2,\ \Delta} Pd \xrightarrow{Cl_2,\ \Delta} PdCl_2 \qquad (22.124)$$

El paladio se disuelve en ácidos oxidantes en caliente (por ejemplo, HNO_3), pero ambos metales se disuelven en *agua regia* y son atacados por óxidos de metales alcalinos fundidos. La absorción de H_2 por el Pd se describió al final de la Sección 9.7.

Los estados de oxidación dominantes son M(II) y M(IV), pero el estado M(IV) es más estable para Pt que para Pd. En un estado de oxidación determinado, se parecen mucho, si se hace a excepción de su comportamiento con los agentes oxidantes y reductores. Al comparar la química de Ni(II), Pd(II) y Pt(II), se observan analogías estructurales entre los complejos plano-cuadrados de bajo espín, pero los complejos de Ni(II) octaédricos y tetraédricos de alto espín tienen solo algunos paralelismos con la química del Pd(II) y realmente ninguno con las especies de Pt(II) (*véase*).

Los estados de oxidación más elevados: M(VI) y M(V)

Los estados M(VI) y M(V) se limitan a los fluoruros de platino (Reacciones 22.125 y 22.126); el PtF_5 se desproporciona fácilmente a PtF_4 y PtF_6.

$$PtCl_2 \xrightarrow{F_2,\ 620\ K} PtF_5 \qquad (22.125)$$

$$Pt \xrightarrow[2.\ \text{enfriamiento rápido}]{1.\ F_2,\ 870\ K} PtF_6 \qquad (22.126)$$

El fluoruro de platino(V) es un tetrámero (estructura como **22.5**); el PtF_6 es un sólido rojo y tiene una estructura molecular que consiste en moléculas octaédricas; los datos de difracción de polvo de neutrones confirman una ligera desviación de la estructura octaédrica ideal. El hexafluoruro es un oxidante muy fuerte (Ecuación 22.127 y *véase*) y ataca el vidrio. El poder oxidante de los hexafluoruros de la segunda fila del bloque *d* (cuando existen) sigue la secuencia $PtF_6 > IrF_6 > OsF_6 > ReF_6 > > WF_6$.

$$O_2 + PtF_6 \rightarrow [O_2]^+[PtF_6]^- \qquad (22.127)$$

En HF anhidro, el PtF_6 reacciona con CO para dar $[Pt^{II}(CO)_4]^{2+}[Pt^{IV}F_6]^{2-}$ (Ecuación 22.128), mientras que en SbF_5 líquido tiene lugar la Reacción 22.129.

$$2PtF_6 + 7CO \xrightarrow[223\ K,\ \text{calentar a } 298\ K]{1\ \text{bar CO, HF anhidro}} [Pt(CO)_4][PtF_6] + 3COF_2 \qquad (22.128)$$

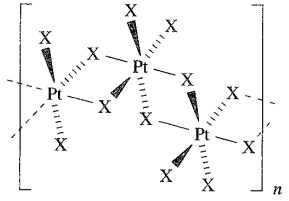
$$PtF_6 + 6CO + 4SbF_5 \xrightarrow[300\ K]{1\ \text{bar CO, } SbF_5\ \text{líquido}} [Pt(CO)_4][Sb_2F_{11}]_2 + 2COF_2 \qquad (22.129)$$

Los fluoruros PdF_5 y PdF_6 no han sido confirmados, pero $[PdF_6]^-$ puede prepararse por la Reacción 22.130.

$$PdF_4 + KrF_2 + O_2 \rightarrow [O_2]^+[PdF_6]^- + Kr \qquad (22.130)$$

Paladio(IV) y platino(IV)

El único tetrahaluro de Pd(IV) es el PdF_4, un sólido rojo diamagnético que se obtiene a partir de los elementos a 570 K. El compuesto paramagnético «PdF_3» (formado también a partir de Pd y F_2) es en realidad $Pd^{II}[Pd^{IV}F_6]$; ambos centros de Pd están en posición octaédrica en el sólido y mientras $[PdF_6]^{2-}$ (Pd–F = 190 pm) es diamagnético, el centro de Pd(II) (Pd–F = 217 pm) tiene dos electrones desapareados. Se conocen todos los haluros de Pt(IV) y $PtCl_4$ y $PtBr_4$ se forman por reacción de los halógenos con Pt. El tratamiento de $PtCl_2$ con F_2 ($T < 475$ K) da PtF_4 (compárese con la Reacción 22.125). En $PtCl_4$, $PtBr_4$ y PtI_4, el metal está en posición octaédrica como muestra **22.66**; en PdF_4 y PtF_4 la conectividad es similar pero da como resultado una estructura tridimensional.



(22.66)

El PtO_2 hidratado se obtiene por hidrólisis de $[PtCl_6]^{2-}$ en Na_2CO_3 acuoso hirviendo; al calentar se convierte en el óxido anhidro negro. Por encima de 920 K, el PtO_2 se descompone en los elementos. El óxido hidratado se disuelve en NaOH dando $Na_2[Pt(OH)_6]$ y en HCl acuoso dando $H_2[PtCl_6]$ (*ácido cloroplatínico*); este último es un importante producto de partida y tiene aplicaciones catalíticas. El agua hidroliza $H_2[PtCl_6]$ a $H[PtCl_5(H_2O)]$ y $[PtCl_4(H_2O)_2]$; la reacción se invierte al añadir HCl.

En sus complejos, Pd(IV) y Pt(IV) son octaédricos, de bajo espín y diamagnéticos (d^6). Se conoce todo el rango de halo complejos $[MX_6]^{2-}$ (por ejemplo, Ecuaciones 22.131-22.133) a

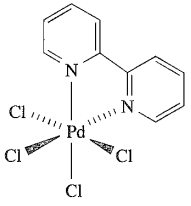
diferencia de PdF_4 que es el único haluro neutro de Pd(IV). Los iones $[MX_6]^{2-}$ están estabilizados por cationes grandes.

$$M \xrightarrow{\text{agua regia; KCl}} K_2[MCl]_6 \quad M = Pd, Pt \qquad (22.131)$$

$$K_2[PtCl_6] \xrightarrow{BrF_3} K_2[PtF_6] \qquad (22.132)$$

$$PtCl_4 \xrightarrow{HCl} H_2[PtCl_6] \begin{cases} \xrightarrow{KCl} K_2[PtCl_6] \\ \xrightarrow{KI} K_2[PtI_6] \end{cases} \qquad (22.133)$$

La mayor falta de reactividad cinética (*véase* [illegible]) de los complejos de Pt(IV) se pone de manifiesto en el hecho de que $K_2[PdF_6]$ se descompone en el aire por la humedad, pero $K_2[PtF_6]$ puede cristalizarse de agua hirviendo aunque $[PtF_6]^{2-}$ es inestable *termodinámicamente* con respecto a la hidrólisis. La estructura en estado sólido de $K_2[PtF_6]$ es un prototipo estructural. Se deriva de la estructura de CaF_2 (Figura 5.18a) sustituyendo Ca^{2+} por iones $[PtCl_6]^{2-}$ octaédricos y F^- por iones K^+. Para detalles sobre $K_2[PtH_6]$, *véase* [illegible].

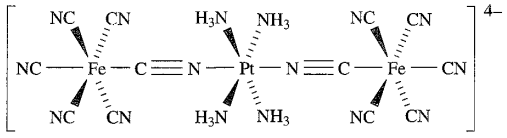


(22.67)

La variedad de los complejos de Pd(IV) es mucho menor que la de Pt(IV) y su síntesis implica normalmente la oxidación de una especie de Pd(II) relacionada, por ejemplo la Reacción 22.134. Cuando hay un ligando quelante como bpy o $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$, el complejo está obligado a ser *cis*, por ejemplo **22.67**. Los complejos de Pd(IV) son de estabilidad limitada.

$$trans\text{-}[PdCl_2(NH_3)_2] + Cl_2 \rightarrow trans\text{-}[PdCl_4(NH_3)_2] \qquad (22.134)$$

El platino(IV) forma una amplia variedad de complejos octaédricos termodinámica y cinéticamente inertes y los complejos amino, por ejemplo, se conocen desde los tiempos de Werner (*véase* [illegible]). En NH_3 líquido a 230 K, $[NH_4]_2[PtCl_6]$ se convierte en $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$; *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_4]^{2+}$ se prepara por adición oxidativa de Cl_2 a $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ y, como para Pd, la adición oxidativa es una estrategia general para las conversiones Pt(II) → Pt(IV). Los complejos amino incluyen $[Pt(en)_3]^{4+}$ y *cis*-$[PtCl_2(en)_2]^{2+}$, ópticamente activos; ambos pueden resolverse. Aunque la serie de ligandos de coordinación para Pt(IV) abarca dadores blandos y duros (*véase* [illegible]), algunos ligandos como fosfinas suelen reducir Pt(IV) a Pt(II).

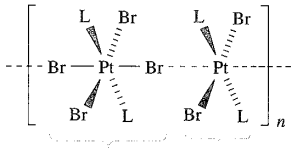


(22.68)

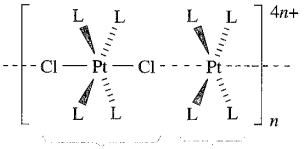
Es digno de mención $[Pt(NH_3)_4]_2$ **[22.68]** $\cdot 9H_2O$, formado en la reacción de $[Pt(NH_3)_4[NO_3]_2$ acuoso con $K_3[Fe(CN)_6]$. En $[\mathbf{22.68}]^{4-}$ se han asignado centros de Fe(II) y Pt(IV) localizados basándose en datos magnéticos, electroquímicos y de espectroscopía ESR y el complejo exhibe una intensa absorción de transferencia de carga Fe(II) → Pt(IV) a 470 nm.

Paladio(III), platino(III) y complejos de valencia mixta

Vimos anteriormente que «PdF_3» es $Pd[PdF_6]$ de valencia mixta y esta advertencia se hace extensiva a algunas otras especies aparentemente de Pd(III) y Pt(III). Por ejemplo, $PtCl_3$ y $PtBr_3$ son ambos compuestos de valencia mixta. Los compuestos de fórmula empírica $Pt(NH_3)_2Br_3$ (**22.69**) y $Pt(NEtH_2)_4Cl_3 \cdot H_2O$ (*sal roja de Wolffram*, **22.70**) contienen cadenas con puentes haluro; los Cl^- extra en la red de este último equilibran la carga 4+. Dichos compuestos de valencia mixta poseen colores intensos debido a las absorciones de transferencia de carga intervalencia. Las sales $[Pt(CN)_4]^{2-}$ parcialmente oxidadas se describen como platino(II).



(22.69)



(22.70)

Los dímeros de paladio(III) relacionados estructuralmente con los dímeros de Rh(II) vistos anteriormente (Figura 22.22) incluyen $[Pd_2(\mu\text{-}SO_4\text{-}O,O')_4(H_2O)_2]^{2-}$ y $[Pd_2(\mu\text{-}O_2CMe)_4(H_2O)_2]^{2+}$, cada uno de los cuales contiene formalmente un núcleo $\{Pd_2\}^{6+}$ (isoelectrónico de $\{Rh_2\}^{4+}$) y un enlace sencillo Pd–Pd.

Los *azules de platino*[†] son complejos de valencia mixta que contienen cadenas discretas Pt_n (Figura 22.23). Se forman por hidrólisis de *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ o *cis*-$[PtCl_2(en)]$ en $AgNO_3$ acuoso (es decir, sustituyendo el Cl^- por H_2O y precipitando

[†] Para complejos relacionados, *véase*: C. Tejel, M. A. Ciriano and L. A. Oro (1999) *Chemistry–A European Journal*, vol. 5, p. 1131–«De los azules de platino a los azules de rodio e iridio».

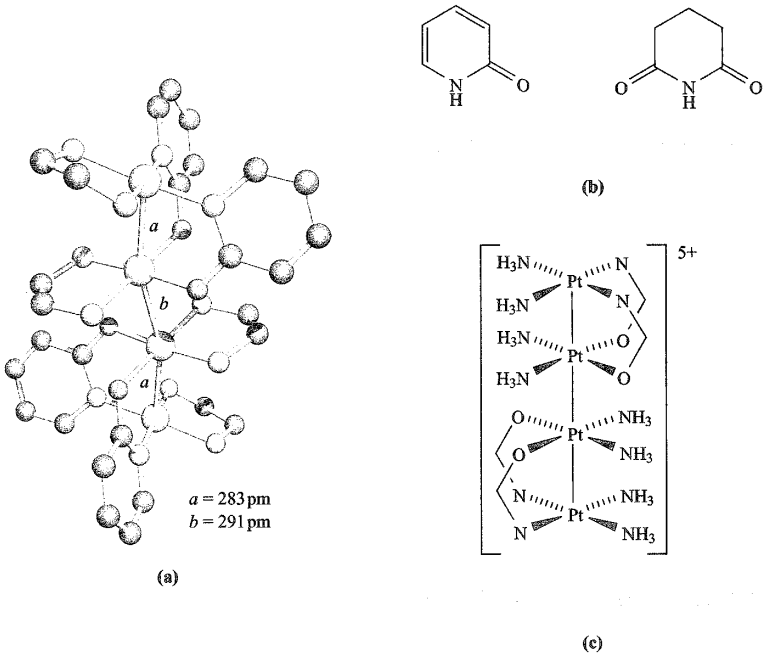


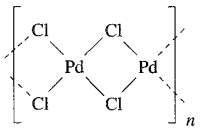
Fig. 22.23 (a) Estructura (difracción de rayos X) del catión en el azul de platino $[Pt_4(en)_4(\mu\text{-L})_4][NO_3]_5 \cdot H_2O$ donde HL = α-piridona. Los átomos de hidrógeno se han omitido; código de colores: Pt, amarillo; N, azul; O, rojo; C, gris [T. V. O'Halloran *et al.* (1984) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, p. 6427]. (b) Ejemplos de ligandos dadores *N,O* presentes en los azules de platino. (c) Representación esquemática del azul de platino $[Pt_4(NH_3)_8(\mu\text{-L})_4]^{5+}$ donde HL = glutarimida.

AgCl) seguida de tratamiento con dadores *N,O* como pirimidinas, uracilos o los compuestos mostrados en la Figura 22.23b. Las Figuras 22.23a y 22.23c muestran dos ejemplos; cada uno contiene formalmente un núcleo $\{Pt_4\}^{9+}$ que puede considerarse como $(Pt^{III})(Pt^{II})_3$. Los datos de espectroscopía ESR demuestran que el electrón desapareado está deslocalizado en la cadena Pt_4. El interés en los azules de platino reside en el hecho de que algunos exhiben actividad antitumoral.

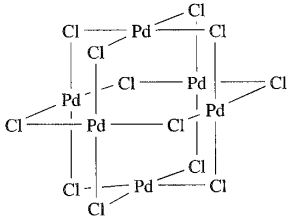
Paladio(II) y platino(II)

En la Sección 20.3, se vio el aumento en el desdoblamiento del campo cristalino al ir bajando en el grupo 10 y se explicó por qué los complejos de Pd(II) y Pt(II) favorecen una disposición plano-cuadrada de átomos dadores (pero *véase*). En esta sección, la discusión sobre los compuestos de Pd(II) y Pt(II) reitera estos puntos.

Se conocen todos los haluros de Pd(II) y Pt(II) excepto PtF_2. La reacción de Pd y F_2 da «PdF_3» (*véase* más arriba) que se reduce a PdF_2 violeta con SeF_4. Poco corriente en el Pd(II), PdF_2 es paramagnético y cada centro de Pd(II) está en posición octaédrica en una estructura de rutilo (Figura 5.21). Los otros dihaluros son diamagnéticos (d^8 de bajo espín) y contienen centros de M(II) plano-cuadrados en estructuras poliméricas. El calentamiento de Pd y Cl_2 da $PdCl_2$; la forma α es un polímero (**22.71**) y por encima de 820 K, α-$PdCl_2$ se convierte en la forma β que contiene unidades hexaméricas (**22.72**). El bromuro de paladio(II) se prepara a partir de los elementos y el PdI_2 calentando $PdCl_2$ con HI. La combinación directa de Pt y un halógeno proporciona $PtCl_2$, $PtBr_2$ y PtI_2; $PtCl_2$ es dimórfico como el $PdCl_2$.

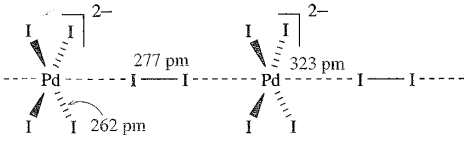


(22.71)



(22.72)

El PdI_2 negro insoluble, se disuelve en una disolución que contiene CsI e I_2 y los compuestos $Cs_2[PdI_4] \cdot I_2$ y $Cs_2[PdI_6]$ pueden cristalizarse a partir de la disolución. La presión convierte $Cs_2[PdI_4] \cdot I_2$ en $Cs_2[PdI_6]$, proceso facilitado por la presencia de cadenas (**22.73**) en la estructura en estado sólido de $Cs_2[PdI_4] \cdot I_2$. La estructura de $Cs_2[PdI_6]$ es como la de $K_2[PtCl_6]$.



(22.73)

APLICACIONES

Cuadro 22.8 Detección de CO con $PdCl_2$

En el **Cuadro 13.11**, nos fijamos en el uso de semiconductores como SnO_2 como sensores para gases, entre ellos CO e hidrocarburos. Para los trabajadores que pueden estar expuestos al CO, se ha desarrollado un detector con Pd que puede llevarse como una chapa; la presencia de CO está convenientemente indicada por un cambio de color. El detector contiene $PdCl_2$ hidratado y $CuCl_2$. El monóxido de carbono reduce el Pd(II) a Pd(0):

$$PdCl_2 \cdot 2H_2O + CO \rightarrow Pd + CO_2 + 2HCl + H_2O$$

y la producción de Pd metal hace que el parche químico se oscurezca. Cuando el detector se saca de una zona que contiene CO y entra en un ambiente oxidante, el Pd metal es oxidado a Pd(II) por el $CuCl_2$ que se regenera por oxidación atmosférica de Cu(I):

$$Pd + 2CuCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow PdCl_2 \cdot 2H_2O + 2CuCl$$

$$4CuCl + 4HCl + O_2 + 6H_2O \rightarrow 4CuCl_2 \cdot 2H_2O$$

La secuencia de reacción necesita la presencia de H_2O y HCl en el detector: el soporte para el parche químico es gel de sílice que absorbe la humedad, el $CaCl_2$ actúa como fuente de Cl^- y se añade un ácido fuerte, por ejemplo, en forma de $H_8[SiMo_{12}O_{42}] \cdot 28H_2O$.

Información relacionada

Véase el proceso Wacker: **Figura 26.2** y texto asociado.

El PdO negro, formado calentando Pd y O_2, es el único óxido de Pd bien establecido. Por contraste, el único óxido de Pt bien caracterizado es PtO_2. La disolución de PdO en ácido perclórico da $[Pd(H_2O)_4][ClO_4]_2$ que contiene un ion tetraacuo plano-cuadrado, diamagnético. El ion $[Pt(H_2O)_4]^{2+}$ se obtiene por tratamiento de $[PtCl_4]^{2-}$ con $AgClO_4$ acuoso. Ambos iones aqua son considerablemente mejores oxidantes que Ni^{2+} acuoso (Ecuación 22.135), pero ni $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ ni $[Pt(H_2O)_4]^{2+}$ son muy estables.

$$M^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons M \qquad \begin{cases} M = Ni, & E^\circ = -0.25\ V \\ M = Pd, & E^\circ = +0.95\ V \\ M = Pt, & E^\circ = +1.18\ V \end{cases} \qquad (22.135)$$

Paladio(II) y platino(II) forman abundantes complejos plano-cuadrados; se observa bastante a menudo una tendencia a la interacción Pt-Pt (es decir, para el metal más pesado del grupo 10). Los mecanismos de las reacciones de sustitución en los complejos de Pt(II) y el *efecto trans* han sido muy estudiados y volveremos sobre ello en la Sección 25.3. Sin embargo, para la discusión que sigue, es importante darse cuenta de que los ligandos en posición *trans* entre sí ejercen un efecto el uno sobre el otro y esto determina el orden en el cual se sustituyen los ligandos y, por lo tanto, los productos de las reacciones de sustitución. *Una advertencia:* no hay que confundir efecto *trans* con influencia *trans* (*véase* [illegible]).

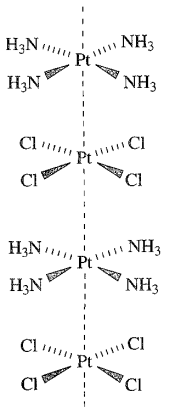
Las familias importantes de complejos con ligandos monodentados incluyen $[MX_4]^{2-}$ (por ejemplo, X = Cl, Br, I, CN, SCN-*S*), $[MX_2L_2]$ (por ejemplo, X = Cl, Br; L = NH_3, NR_3, RCN, py, PR_3, SR_2; o X = CN; L = PR_3) y $[ML_4]^{2+}$ (por ejemplo, L = PR_3, NH_3, NR_3, MeCN). Para $[MX_2L_2]$, pueden existir isómeros *trans* y *cis* y, en ausencia de datos de difracción de rayos X, puede utilizarse la espectroscopía IR para distinguir entre especies *cis* y *trans*-$[MX_2Y_2]$ ([illegible]). Por ejemplo, los isómeros de $[PtCl_2(PR_3)_2]$ pueden distinguirse también por espectroscopía ^{31}P-RMN ([illegible]). Las Ecuaciones 22.136-22.138 muestran la formación de algunos complejos amino; la elección de la ruta para obtener los isómeros *cis* y *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ es una manifestación del efecto *trans* (*véase* más arriba).

La isomerización de *cis* a *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ tiene lugar en disolución.

$$[PtCl_6]^{2-} \xrightarrow{SO_2;\ HCl} H_2PtCl_4 \xrightarrow{NH_3\ conc,\ \Delta} [Pt(NH_3)_4]Cl_2 \qquad (22.136)$$

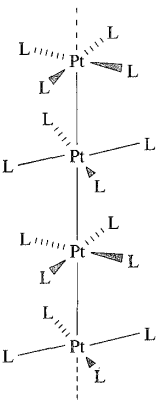
$$[PtCl_4]^{2-} + 2NH_3 \xrightarrow{\text{disolución acuosa}} cis\text{-}[PtCl_2(NH_3)_2] + 2Cl^- \qquad (22.137)$$

$$[Pt(NH_3)_4]^{2+} + 2HCl \xrightarrow{\text{disolución acuosa}} trans\text{-}[PtCl_2(NH_3)_2] + 2[NH_4]^+ \qquad (22.138)$$



Pt–Pt = 324 pm

(22.74)



L = CN^- Pt–Pt = 288 pm

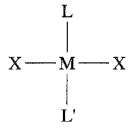
(22.75)

La *sal verde de Magnus*, $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, es un isómero de polimerización (*véase* [illegible]) de $[PtCl_2(NH_3)_2]$ y se prepara por precipitación a partir de $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ incoloro y

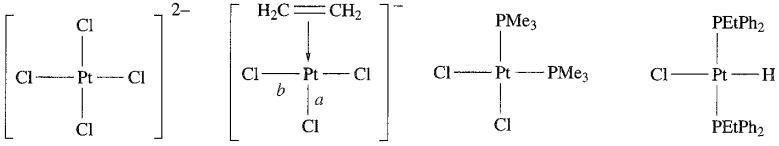
FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 22.9 La influencia *trans*

Consideremos un complejo plano-cuadrado que contiene una disposición L–M–L′ *trans*:



Los ligandos L y L′ compiten entre sí por la densidad electrónica porque la formación de los enlaces M–L y M–L′ utiliza los mismos orbitales metálicos, por ejemplo d_{z^2} y p_z si L y L′ están en el eje z. La existencia de un *estado fundamental* con influencia *trans* (es decir, la influencia que tiene L en el enlace M–L′) se establece por comparación de los datos estructurales en estado sólido, vibracionales y de espectroscopía RMN para series de complejos relacionados. Los datos estructurales se ilustran con la siguiente serie de complejos plano-cuadrados de Pt(II); H^- ejerce una fuerte influencia *trans* y, como consecuencia, el enlace Pt–Cl en $[PtClH(PEtPh_2)_2]$ es relativamente largo y débil:



(en la sal de Zeise)

Pt–Cl / pm	231.6	$a = 232.7$ $b = 230.5$	237	242

Los datos de espectroscopía IR y ^{1}H-RMN para una serie de complejos plano-cuadrados *trans*-$[PtXH(PEt_3)_2]$ son los siguientes:

X^-	$[CN]^-$	I^-	Br^-	Cl^-
$\tilde{\nu}$(Pt–N)/cm^{-1}	2041	2156	2178	2183
δ(^{1}H para Pt–H)	−7.8	−12.7	−15.6	−16.8

Los valores de $\tilde{\nu}$(Pt–H) muestran que el enlace Pt–H es más débil para $X^- = [CN]^-$ y la influencia *trans* de los ligandos X^- sigue el orden $[CN]^- > I^- > Br^- > Cl^-$. La señal para el hidruro en el espectro ^{1}H-RMN se desplaza a frecuencia más baja (campo más alto) al disminuir la influencia *trans* de X^-. La influencia *trans* no es exclusiva de los complejos plano-cuadrados y puede observarse siempre que los ligandos estén mutuamente en *trans*, por ejemplo especies octaédricas.

La influencia *trans no* es lo mismo que el efecto *trans*. La primera es un fenómeno del estado fundamental, mientras que el segundo es un efecto cinético (*véase* **Sección 25.3**). Los dos efectos se distinguen a veces con los nombres *efecto trans estructural* y *efecto trans cinético*.

Bibliografía adicional

K. M. Andersen and A. G. Orpen (2001) *Chemical Communications*, p. 2682 – «Magnitud relativa de la influencia *cis* y *trans* en complejos metálicos».

B. J. Coe and S. J. Glenwright (2000) *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 203, p. 5 – «Efectos *trans* en complejos octaédricos de metales de transición».

$[PtCl_4]^{2-}$ rosa. Contiene cadenas de cationes y aniones (**22.74**) alternantes con interacciones Pt–Pt apreciables y este rasgo estructural conduce a un cambio de color al pasar de los iones constituyentes a la sal sólida. Sin embargo la distancia Pt–Pt no es tan corta como en el parcialmente oxidado $[Pt(CN)_4]^{2-}$ (*véase* a continuación) y $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ no es un conductor metálico.

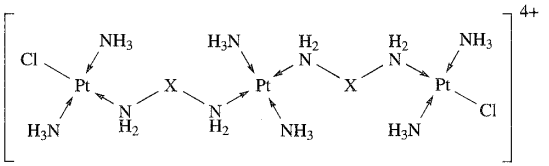
Los ciano complejos $[Pd(CN)_4]^{2-}$ y $[Pt(CN)_4]^{2-}$ son muy estables; $K_2[Pt(CN)_4]\cdot 3H_2O$ puede obtenerse por la reacción de $K_2[PtCl_4]$ con KCN en disolución acuosa. Las disoluciones acuosas de $K_2[Pt(CN)_4]$ son incoloras, pero los hidratos forman cristales amarillos; de manera análoga, otras sales son incoloras en disolución pero forman cristales de color. El cambio de color se origina por el apilamiento (no eclipsado) de aniones plano-cuadrados en el sólido, aunque las separaciones Pt···Pt son apreciablemente más grandes (por ejemplo, 332 pm en $Ba[Pt(CN)_4]\cdot 4H_2O$, verde amarillento y 309 pm en $Sr[Pt(CN)_4]\cdot 3H_2O$, violeta) que en Pt metal (278 pm). Cuando $K_2[Pt(CN)_4]$ se oxida parcialmente con Cl_2 o Br_2, se obtienen complejos bronce de fórmula $K_2[Pt(CN)_4]X_{0.3}\cdot 2.5H_2O$ (X = Cl, Br) que contienen iones X^- aislados y apilamientos de iones $[Pt(CN)_4]^{2-}$ alternados (**22.75**) con separaciones Pt–Pt cortas y son buenos conductores metálicos unidimensionales. La conductividad surge de la deslocalización electrónica a lo largo de la cadena Pt_n, en la que los centros ya no son Pt(II) localizados después de la oxidación parcial. Algunas sales contienen de hecho iones $[Pt(CN)_4]^{2-}$ no apilados, por ejemplo $[PhNH_3]_2[Pt(CN)_4]$.

La escasez de complejos con dadores *O* se debe a que Pd(II) y Pt(II) son centros metálicos blandos (*véase*); anterior-

APLICACIONES

Cuadro 22.10 Fármacos con platino para el tratamiento del cáncer

El cisplatino es el complejo plano-cuadrado *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ (**22.1**) y su capacidad para actuar como un antitumoral se conoce desde la década de 1960. Se utiliza para tratar tumores de vejiga y cuello de útero así como cáncer de testículos y ovarios, pero los pacientes pueden padecer efectos laterales como náuseas y daño a los riñones. El carboplatino (**22.2**) muestra propiedades antitumorales similares y tiene la ventaja de producir menos efectos laterales que el cisplatino. El fármaco funciona por interacción con las bases guanina (G) de las hebras de ADN (**Figura 9.11**), coordinándose los dadores *N* de las bases de los nucleótidos con el centro de Pt(II); el cisplatino forma entrecruzamientos GG en las hebras. Un complejo nuevo de Pt(II) que va a entrar en ensayos clínicos es la especie triplatino mostrada debajo. Los resultados preliminares indican que el complejo es considerablemente más activo que el cisplatino y es capaz de formar entrecruzamientos entre las hebras en los que intervienen tres pares de bases del ADN.



Bibliografía adicional

T. W. Hambley (2001) *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, p. 2711 – «Unión del platino al ADN: controles estructurales y consecuencias».

B. A. J. Jansen, J. van der Zwan, J. Reedijk, H. den Dulk and J. Brouwer (1999) *European Journal of Inorganic Chemistry*, p. 1429 – «Un compuesto de platino tetranuclear diseñado para vencer la resistencia del cisplatino».

B. Lippert, ed. (2000) *Cisplatin*, Wiley-VCH, Weinheim.

J. Reedijk (1996), *Chemical Communications*, p. 801 – «Una mejor comprensión de la química antitumoral del platino».

mente observamos la inestabilidad de los iones tetraacuo. La reacción de $[PtCl_4]^{2-}$ con KOH y exceso de Hacac da $[Pt(acac)_2]$ monomérico. Los acetatos de paladio(II) y platino(II) son trímeros y tetrámeros, respectivamente. Los átomos de Pd en $[Pt(O_2CMe)_2]_3$ están dispuestos en un triángulo con cada Pd···Pd (no enlazante, 310-317 pm) formando puente con dos ligandos $[MeCO_2]^-$, lo que da una coordinación plano-cuadrada. En $[Pt(O_2CMe)_2]_4$, los átomos de Pt forman un cuadrado (longitud de enlace Pt–Pt = 249 pm) con dos $[MeCO_2]^-$ puente en cada extremo. El acetato de paladio(II) es un importante catalizador industrial para la conversión de etileno en acetato de vinilo.

La *sal de Zeise*, $K[PtCl_3(\eta^2\text{-}C_2H_4)]$, es un conocido complejo organometálico de Pt(II) y se estudia en la Sección 23.10.

22.12 Grupo 11: plata y oro

Los metales

La plata y el oro por lo general son inertes y no les atacan ni el O_2 ni los ácidos no oxidantes. La plata se disuelve en HNO_3 y, con HI concentrado, desprende H_2 debido a la formación de yodo complejos estables. Cuando hay sulfuro presente (por ejemplo, como H_2S), la Ag se empaña al formarse una capa superficial de Ag_2S. El oro se disuelve en HCl concentrado en presencia de agentes oxidantes por la formación de cloro complejos (Ecuación 22.139).

$$[AuCl_4]^- + 3e^- \rightleftharpoons Au + 4Cl^- \qquad E^\circ_{[Cl-]=1} = +1.00V \qquad (22.139)$$

Ambos metales reaccionan con halógenos (*véase* a continuación) y el oro se disuelve en BrF_3 líquido formando $[BrF_2]^+[AuF_4]^-$. La disolución de Ag y Au en disoluciones de cianuro en presencia de aire se utiliza en la extracción a partir de sus menas (Ecuación 22.4).

Los estados de oxidación estables para los metales del grupo 11 difieren de uno a otro: mientras cobre presenta de Cu(II) y Cu(I), la plata tiene solo un estado de oxidación estable, Ag(I), y para el oro dominan Au(III) y Au(I), siendo Au(III) el más estable. Los efectos relativistas (estudiados en el Cuadro 12.2) se consideran importantes para estabilizar Au(III). Como ya hemos señalado, no es posible tratar los estados de oxidación de los metales pesados del bloque *d* en términos de datos fisicoquímicos obtenidos de manera independiente normalmente debido a la ausencia de valores de *EI* y a la escasez de compuestos iónicos o iones acuo sencillos. Los datos son más abundantes para Ag que para muchos de los metales más pesados y se pueden establecer algunas comparaciones con el Cu. Aunque la entalpía de atomización de Ag < Cu (Tabla 22.3), el mayor radio iónico para el ion plata junto con las energías de ionización relevantes (Tabla 22.3), hacen que la Ag sea más noble que el Cu (Ecua-

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 22.11 Reciclado de materiales: plata y oro

Tratándose de metales preciosos como plata y oro, el reciclado es un importante modo de conservar los recursos. En 2001, la demanda industrial de plata en EEUU fue de ≈5400 t; de esta cantidad, ≈1000 t se recuperaron a partir de desechos fotográficos (principalmente disoluciones fijadoras y residuos de artes gráficas y rayos X), catalizadores gastados, residuos de fabricación en joyería y diversos materiales que contienen plata. Alrededor del 18% del suministro de oro en EEUU es metal recuperado.

ciones 22.140-22.142). El oro es todavía más noble (Ecuación 22.143).

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag \qquad E^\circ = +0.80\ V \qquad (22.140)$$

$$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu \qquad E^\circ = +0.52\ V \qquad (22.141)$$

$$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+ \qquad E^\circ = +0.34\ V \qquad (22.142)$$

$$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au \qquad E^\circ = +1.69\ V \qquad (22.143)$$

Oro(V) y plata(V)

El oro(V) solo se encuentra en AuF_5 y $[AuF_6]^-$ (Ecuaciones 22.144 y 22.145); el AuF_5 es muy reactivo y posee la estructura dimérica **22.76** en estado sólido.

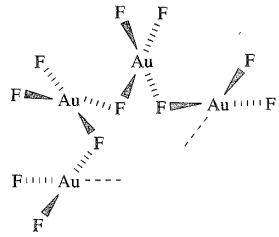
$$Au + O_2 + 3F_2 \xrightarrow{670\ K} [O_2]^+[AuF_6]^- \xrightarrow{430\ K} AuF_5 + O_2 + \tfrac{1}{2}F_2 \qquad (22.144)$$

$$2Au + 7KrF_2 \xrightarrow[-5\ Kr]{293\ K} 2[KrF]^+[AuF_6]^- \xrightarrow{335\ K} 2AuF_5 + 2Kr + 2F_2 \qquad (22.145)$$

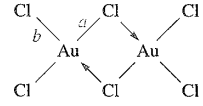
(22.76)

Oro(III) y plata(III)

Para el oro se conocen AuF_3, $AuCl_3$ y $AuBr_3$, pero AgF_3 es el único haluro de plata de estado de oxidación elevado. Se prepara en HF anhidro por tratamiento de $K[AgF_4]$ con BF_3 y $K[AgF_4]$ se obtiene por fluoración de una mezcla de KCl y AgCl. El AgF_3 rojo es diamagnético (d^8) e isoestructural de AuF_3; $K[AgF_4]$ diamagnético contiene probablemente un anión plano-cuadrado. El fluoruro de oro(III) se prepara a partir de Au con F_2 (1300 K, 15 bar) o por la Reacción 22.146. Es un polímero formado por cadenas helicoidales. Parte de una cadena se muestra en **22.77**; la coordinación de cada Au(III) es plano-cuadrada pero los átomos de F por encima y por debajo del plano interaccionan débilmente.



(22.77)



$a = 234$ pm, $b = 224$ pm

(22.78)

$$Au \xrightarrow{BrF_3} [BrF_2][AuF_4] \xrightarrow{330\ K} AuF_3 \qquad (22.146)$$

$AuCl_3$ rojo y $AuBr_3$ marrón (preparados por combinación directa de los elementos) son dímeros planos, diamagnéticos (**22.78**). En ácido clorhídrico, $AuCl_3$ forma $[AuCl_4]^-$ que reacciona con Br^- para dar $[AuBr_4]^-$, mientras que con I^- da AuI e I_2. El *«ácido cloroáurico»* ($HAuCl_4 \cdot xH_2O$), su bromo análogo, $K[AuCl_4]$ y $AuCl_3$ están disponibles comercialmente y son valiosos productos de partida en la química de Au(III) y Au(I).

El óxido hidratado $Au_2O_3 \cdot H_2O$ precipita con álcali a partir de disoluciones de $Na[AuCl_4]$ y reacciona con un exceso de $[OH]^-$ para dar $[Au(OH)_4]^-$. Mientras que $Au_2O_3 \cdot H_2O$ es el único óxido de oro comprobado, Ag_2O_3 es menos importante que Ag_2O (*véase* a continuación).

Se conoce un número limitado de complejos de Ag(III); los ejemplos incluyen CsK_2AgF_6 paramagnético y $K[AgF_4]$ diamagnético. Se han preparado numerosos complejos de oro(III) y predomina la coordinación plano-cuadrada (centro metálico d^8). Los haloaniones $[AuX_4]^-$ (X = F, Cl, Br, *véase* más arriba) pueden obtenerse por oxidación de Au metal (por ejemplo, Ecuación 22.139) y $[AuI_4]^-$, inestable, por tratamiento de $[AuCl_4]^-$ con HI líquido anhidro. Otros complejos sencillos son $[Au(CN)_4]^-$ (a partir de $[AuCl_4]^-$ con $[CN]^-$), $[Au(NCS\text{-}S)_4]^-$, $[Au(N_3)_4]^-$ y $[Au(NO_3\text{-}O)_4]^-$ (Ecuación 22.147). Los comple-

Tabla 22.3 Datos físicos seleccionados para Cu y Ag.

Valor de energía	Cu	Ag
EI_1/kJ mol^{-1}	745.5	731.0
EI_2/kJ mol^{-1}	1958	2073
EI_3/kJ mol^{-1}	3555	3361
ΔH_a° (298 K)/kJ mol^{-1}	338	285

APLICACIONES

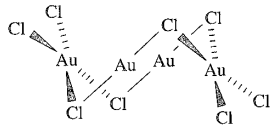
Cuadro 22.12 Efectos bactericidas de los soles de plata

Las disoluciones de soles de plata (es decir, dispersiones coloidales de Ag en disolución acuosa) tiene cierta aplicación como agentes bactericidas. El agente activo es Ag^+ y el metabolismo de las bacterias se ve alterado por su presencia. Un sol de plata exhibe un área de superficie metálica grande y tiene lugar en alguna medida la oxidación con O_2 atmosférico para dar Ag_2O. Aunque éste solo es moderadamente soluble en agua, la concentración de Ag^+ en disolución es suficiente para proporcionar el efecto bactericida necesario. Una sobreexposición a la Ag, no obstante, produce argiria: consiste en un oscurecimiento de la piel provocado por la absorción de Ag metálica, que no puede invertirse por métodos clínicos.

jos fosfina del tipo R_3PAuCl_3 pueden prepararse por adición oxidativa de Cl_2 a Ph_3PAuCl.

$$Au \xrightarrow{N_2O_5} [NO_2][Au(NO_3)_4] \xrightarrow{KNO_3} K[Au(NO_3)_4] \qquad (22.147)$$

La mayoría de los compuestos que puede parecer que contienen oro(II), son compuestos de valencia mixta, por ejemplo «$AuCl_2$» es en realidad el tetrámero $(Au^I)_2(Au^{III})_2Cl_8$ (**22.79**) y $CsAuCl_3$ es $Cs_2[AuCl_2][AuCol_4]$. Ambos compuestos contienen Au(III) plano-cuadrado y Au(I) lineal y su color oscuro se origina por la transferencia de carga entre Au(I) y Au(III).



(22.79)

Oro(II) y plata(II)

Los compuestos de oro(II) son poco comunes y están representados por $[AuXe_4]^{2+}$ (Ecuación 17.21) y *trans* y *cis*-$[AuXe_2]^{2+}$ (Estructura 17.15). En HF/SbF_5 anhidro, el AuF_3 se reduce total o parcialmente para dar $Au_3F_8 \cdot 2SbF_5$, $Au_3F_7 \cdot 3SbF_5$ o $[Au(HF)_2][SbF_6]_2 \cdot 2HF$ dependiendo de las condiciones de reacción. Durante muchos años el $AuSO_4$ se ha formulado como el compuesto de valencia mixta $Au^IAu^{III}(SO_4)_2$ pero, en 2001, una determinación de la estructura cristalina confirmó que se trataba de un compuesto de Au(II) con una unidad $[Au_2]^{4+}$ (Figura 22.24a). Este núcleo dinuclear está presente en una serie de complejos que contienen formalmente Au(II). Sin embargo, la Figura 22.24b muestra un raro ejemplo de complejo de Au(II) *mononuclear*; en estado sólido se observa una distorsión Jahn-Teller, como era de esperar en una configuración electrónica d^9 ($Au-S_{axial}$ = 284 pm, $Au-S_{ecuatorial}$ = 246 pm).

La plata(II) está estabilizada en los compuestos $Ag^{II}M^{IV}F_6$ (M = Pt, Pd, Ti, Rh, Sn, Pb) en los cuales cada centro de Ag(II) y de M(IV) está rodeado por seis átomos de F en disposición octaédrica. Por reacción se obtiene AgF_2 marrón de F_2 y Ag a 520 K, pero el compuesto obtenido se descompone instantáneamente con H_2O; es paramagnético (Ag^{2+}, d^9) pero el momento magnético de 1.07 μ_B refleja un acoplamiento antiferromagnético. En AgF_2 sólido, el ambiente de los centros de Ag^{2+} es octaédrico con distorsión Jahn-Teller (alargamiento), Ag–F = 207 y 259 pm. El ion

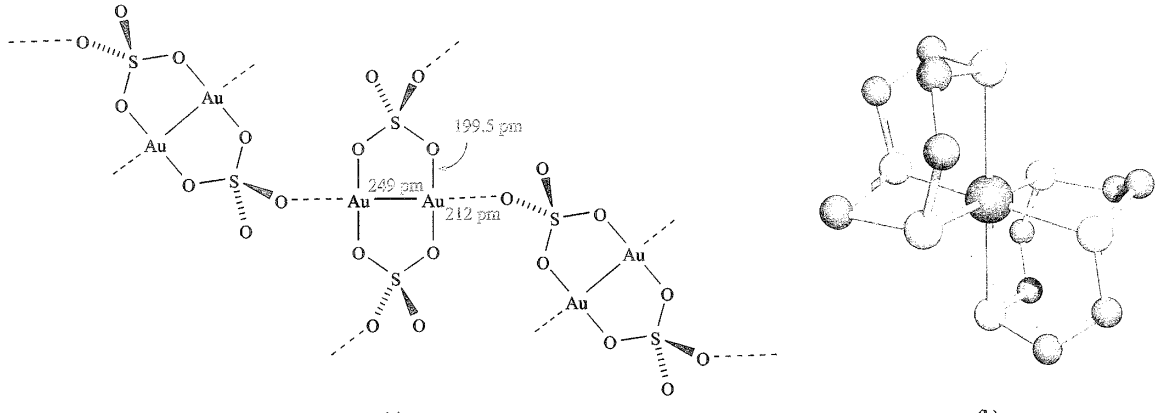


Fig. 22.24 (a) Representación esquemática de parte de una cadena de la estructura en estado sólido del $AuSO_4$ que contiene unidades $[Au_2]^{4+}$; el $[SO_4]^{2-}$ actúa como ligando monodentado y como puente. (b) Estructura (difracción de rayos X) de $[AuL_2]^{2+}$ (L = 1,4,7-tritiaciclononano, *véase* estructura **22.88**) determinada para la sal $[BF_4]^-$ [A. J. Blake *et al.* (1990) *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 29, p. 197]; los átomos de H se omiten; código de colores: Au, rojo; S, amarillo; C, gris.

$[AgF]^+$ ha sido caracterizado en $[AgF]^+[AsF_6]^-$ que, en HF anhidro, experimenta una desproporción parcial para dar $[AgF]^+_2[AgF_4]^-[AsF_6]^-$ (Ecuación 22.148). $[AgF]_2[AgF_4][AsF_6]$ cristalino consiste en cadenas $[AgF]_n^{n+}$ poliméricas con Ag(II) lineal, iones $[Ag^{III}F_4]^-$ plano-cuadrados e iones $[AsF_6]^-$ octaédricos.

$$4[AgF][AsF_6] \xrightarrow[\text{anhídro}]{\text{HF}} Ag[AsF_6] + [AgF]_2[AgF_4][AsF_6] + 2AsF_5 \qquad (22.148)$$

El sólido negro de composición AgO que precipita cuando se calienta $AgNO_3$ con disolución de persulfato, es diamagnético y contiene Ag(I) (con dos O vecinos más próximos) y Ag(III) (coordinación 4). Sin embargo, cuando se disuelve AgO en $HClO_4$ acuoso, se forma el ion $[Ag(H_2O)_4]^{2+}$ paramagnético. Éste (Ecuación 22.149), AgO y los complejos de Ag(II) son agentes oxidantes muy fuertes, por ejemplo AgO convierte Mn(II) en $[MnO_4]^-$ en disolución ácida.

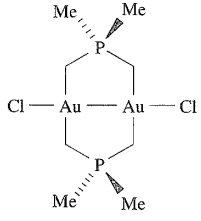
$$Ag^{2+} + e^- \rightleftharpoons Ag^+ \qquad E^\circ = +1.98\ V \qquad (22.149)$$

Los complejos de plata(II) pueden precipitar en disoluciones acuosas de sales de Ag(I) utilizando un oxidante fuerte en presencia de un ligando adecuado. Son paramagnéticos y normalmente plano-cuadrados. Entre los ejemplos están $[Ag(py)_4]^{2+}$, $[Ag(bpy)_2]^{2+}$ y $[Ag(bpy)(NO_3\text{-}O)_2]$.

Ejercicios de autoevaluación

1. El compuesto $AgRhF_6$ se prepara a partir de $RhCl_3$, Ag_2O (proporción 2 : 1) y F_2 a 770 K durante 15 días. ¿Qué cambios en el estado de oxidación de Ag, Rh y F tienen lugar en esta reacción?

2. Justificar por qué se considera que el siguiente compuesto contiene Au(III).



3. La reacción de Au(CO)Cl con $AuCl_3$ da un producto diamagnético formulado como «$AuCl_2$». Comentar estos resultados. [*Resultado véase*: D. B. Dell'Amico *et al.* (1977) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 31]

Oro(I) y plata(I)

Muchas sales de Ag(I) son reactivos de laboratorio conocidos; son casi siempre anhidros y (excepto AgF, $AgNO_3$ y $AgClO_4$) son normalmente moderadamente solubles en agua. Los temas que ya se han tratado son:

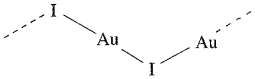
- solubilidad de los haluros de Ag(I) (Sección 6.9);
- efecto del ion común, ilustrado con AgCl (Sección 6.10);
- semicélulas que implican haluros de Ag(I) (Sección 7.3);
- defectos de Frenkel ilustrados con la estructura del AgBr (Sección 5.17).

El AgF amarillo puede prepararse a partir de los elementos o disolviendo AgO en HF. Adopta estructura de NaCl (Figura 5.15), como AgCl y AgBr. Las reacciones de precipitación 22.150 se utilizan para preparar AgCl (blanco), AgBr (amarillo pálido) y AgI (amarillo); para valores de K_{ps}, *véase* .

$$AgNO_3(aq) + X^-(aq) \rightarrow AgX(s) + [NO_3]^-(aq) \quad (X = Cl, Br, I) \qquad (22.150)$$

El yoduro de plata(I) es polimórfico. La forma estable a 298 K y 1 bar de presión, γ-AgI, tiene una estructura de blenda de zinc (Figura 5.18). A presión elevada, éste se convierte en δ-AgI con una estructura de NaCl y la distancia Ag–I aumenta de 281 a 304 pm. Entre 409 y 419 K, existe la forma β con una estructura de wurtzita (Figura 5.20). Por encima de 419 K, α-AgI se convierte en un conductor eléctrico de iones rápidos (*véase*), aumentando la conductividad a la temperatura de transición por un factor de $\approx$4000. En esta forma, los iones I^- ocupan posiciones en una estructura de CsCl (Figura 5.16) pero los iones Ag^+, mucho más pequeños, se mueven libremente entre posiciones de coordinación 2, 3 o 4 entre los iones I^-, fáciles de deformar. La forma de alta temperatura del Ag_2HgI_4 muestra un comportamiento similar.

Aunque no se ha aislado, el *fluoruro de oro(I)* se logra preparar mediante ablación por láser de Au metal en presencia de SF_6. Por su espectro de microondas, se ha determinado una longitud de enlace Au–F de equilibrio de 192 pm a partir de constantes rotacionales. Pueden prepararse AuCl, AuBr y AuI amarillos por las Reacciones 22.151 y 22.152; el sobrecalentamiento de AuCl y AuBr produce la descomposición en los elementos. AuCl, AuBr y AuI cristalinos poseen estructuras de cadena en zigzag (**22.80**). Los haluros se desproporcionan al tratarlos con H_2O; la desproporción de Au(I) (Ecuación 22.153) no es análoga a la de Cu(I) a Cu y Cu(II).



Au–I = 262 pm;
(22.80)

$$AuX_3 \xrightarrow{\Delta} AuX + X_2 \quad (X = Cl, Br) \qquad (22.151)$$

$$2Au + I_2 \xrightarrow{\Delta} 2AuI \qquad (22.152)$$

$$3Au^+ \rightarrow Au^{3+} + 2Au \qquad (22.153)$$

El óxido de plata(I) precipita al añadir álcali a disoluciones de sales de Ag(I). Es un sólido marrón que descompone por encima de 423 K. Las suspensiones acuosas de Ag_2O son alcalinas y absorben el CO_2 atmosférico. En álcalis, el Ag_2O se disuelve formando $[Ag(OH)_2]^-$. No se ha confirmado ningún óxido de oro(I).

Para el oro(I) es normal la coordinación lineal aunque las interacciones Au···Au en estado sólido son un rasgo común (Figura 22.25a); también se encuentran complejos plano-trigona-

APLICACIONES

Cuadro 22.13 Haluros de plata(I) en vidrios fotocrómicos y fotografía

Los haluros de plata(I) se oscurecen con la luz debido a la descomposición fotoquímica. Si el halógeno producido se deja en la proximidad del metal finamente dividido que también se forma, el proceso puede invertirse cuando se corta la fuente de luz; de ahí el uso del AgCl en vidrios fotocrómicos.

La sensibilidad a la luz de los haluros de plata es fundamental en todos los tipos de fotografía. En una película fotográfica en blanco y negro, el baño de emulsión consiste en una capa de gelatina que contiene AgBr (o en menor medida, AgCl o AgI) en suspensión. La exposición de la película produce algunas partículas submicroscópicas de Ag; al añadir un reductor orgánico, se reduce más AgBr dependiendo la velocidad de reducción de la intensidad de la iluminación durante el periodo de exposición. Así, las zonas de la película más fuertemente iluminadas son las que más se oscurecen. Esta intensificación de la imagen latente formada al inicio es la que permite el uso de tiempos de exposición cortos y hace que los haluros de plata ocupen una posición única en fotografía. El AgX inalterado se elimina por lavado con $[S_2O_3]^{2-}$ acuoso:

$$AgX + 2[S_2O_3]^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + X^-$$

y el negativo fotográfico se convierte en una foto impresa al permitir que la luz pase a su través sobre papel fotográfico que contiene AgBr. Éste se trata de nuevo con tiosulfato.

Lo más probable es que el uso creciente de cámaras digitales tenga el efecto de disminuir considerablemente el uso de haluros de plata en fotografía.

les y tetraédricos. Para Ag(I) son comunes los complejos lineales y tetraédricos, pero el ion metálico puede tolerar gran variedad de ambientes; son bien conocidos los números de coordinación del 2 al 6 (este último es raro). Ag(I) y Au(I) favorecen átomos dadores blandos y hay una amplia gama de complejos con enlaces M–P y M–S, los que se incluyen algunos complejos tiolato con interesantes estructuras (Figura 15.11d y Figura 22.25b).

Al disolver Ag_2O en NH_3 acuoso se obtiene $[Ag(NH_3)_2]^+$ lineal, pero en NH_3 líquido se forma $[Ag(NH_3)_4]^+$ tetraédrico. Puede aislarse $[Ag(NH_3)_3]^+$ plano-trigonal en forma de nitrato. La

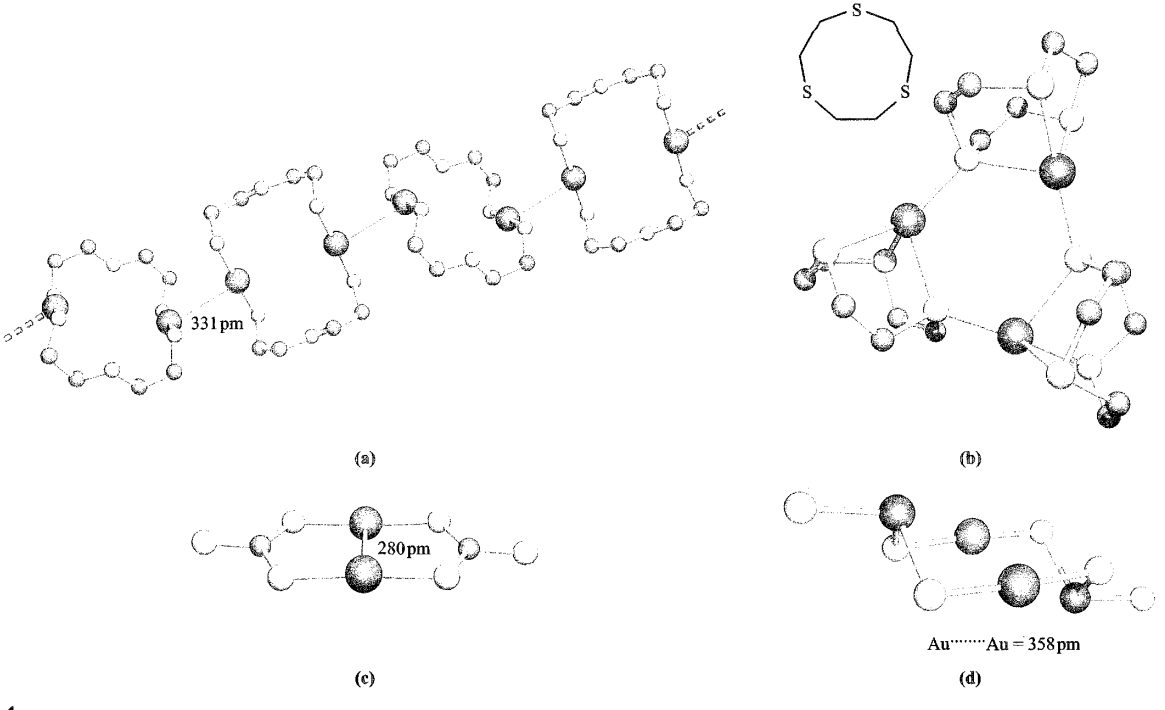
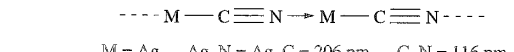


Fig. 22.25 Estructura (difracción de rayos X) de (a) el catión de $[Au_2(H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2)_2][BF_4]_2$ (se muestra parte de una cadena en la cual los dímeros están conectados por interacciones débiles Au–Au) [J. Yau *et al.* (1995) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 2575], (b) el trímero $[Ag_3L_3]^{3+}$ donde L es el macrociclo de azufre mostrado en la figura insertada [H.-J. Kuppers *et al.* (1987) *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, vol. 26, p. 575], (c) el ion plano $[Au_2(CS_3)_2]^{2-}$ (a partir de la sal $[(Ph_3P)_2N]^+$) [J. Vicente *et al.* (1995) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 745] y (d) $[Au_2(TeS_3)_2]^{2-}$ (a partir de la sal $[Me_4N]^+$) [D.-Y. Chung *et al.* (1995) *Inorg. Chem.*, vol. 34, p. 4292]. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad; código de colores: Au, rojo; Ag, azul oscuro; S, amarillo; N, azul claro; Te, azul oscuro; C, gris.

Ecuación 22.4 mostraba la formación de $[M(CN)_2]^-$ (M = Ag, Au) durante la extracción del metal; los complejos también se preparan disolviendo MCN en KCN acuoso. AgCN y AuCN son ambos polímeros lineales (**22.81**). Su estructura en estado sólido tiene problemas de desorden, pero se ha utilizado la difracción† total de neutrones para dar los datos estructurales precisos mostrados en el diagrama **22.81**. El hecho de que la distancia Au–C/N sea más pequeña que la longitud de enlace Ag–C/N se atribuye a efectos relativistas. El mismo fenómeno se observa en los iones lineales, discretos $[Au(CN)_2]^-$ y $[Ag(CN)_2]^-$.



M = Ag Ag–N = Ag–C = 206 pm C–N = 116 pm
M = Au Au–N = Au–C = 197 pm C–N = 115 pm

(22.81)

La disolución de AgX en disoluciones acuosas de haluro produce $[AgX_2]^-$ y $[AgX_3]^{2-}$. En disolución acuosa, los iones $[AuX_2]^-$ (X = Cl, Br, I) son inestables con respecto a la desproporción pero pueden estabilizarse añadiendo un exceso de X^- (Ecuación 22.154).

$$3[AuX_2]^- \rightleftharpoons [AuX_4]^- + 2Au + 2X^- \qquad (22.154)$$

Las rutas a los complejos de Au(I) suponen con frecuencia la reducción de Au(III) como se ilustra con la formación de las especies R_3PAuCl y R_2SAuCl (Ecuaciones 22.155 y 22.156).

$$[AuCl_4]^- + 2R_3P \rightarrow [R_3PAuCl] + R_3PCl_2 + Cl^- \qquad (22.155)$$

$$[AuCl_4]^- + 2R_2S + H_2O \rightarrow [R_2SAuCl] + R_2SO + 2H^+ + 3Cl^- \qquad (22.156)$$

Las moléculas de R_3PAuCl y R_2SAuCl (para las cuales se conocen muchos ejemplos con diferentes grupos R) contienen Au(I) lineal, pero a menudo se observa agregación en estado sólido por interacciones Au···Au (análogas a las de la Figura 22.25a). Aparte del esperado ambiente lineal para Au(I), las estructuras pueden resultar difíciles de predecir. Por ejemplo, en $[Au_2(CS_3)_2]^{2-}$ (preparado a partir de $[Au(SH)_2]^-$ y CS_2) hay un contacto Au–Au corto, pero en $[Au_2(TeS_3)_2]^{2-}$ (preparado a partir de AuCN y $[TeS_3]^{2-}$) los centros de Au(I) están fuera del intervalo de enlace (Figuras 22.25c-d).

Oro(–I) y plata(–I)

Los efectos relativistas (*véase*) tienen una gran influencia en la capacidad del oro para existir en el estado de oxidación −1.‡ El aururo de cesio, CsAu, puede formarse a partir de los elementos a 490 K. Adopta una estructura de CsCl (*véase*) y es un semiconductor con un espacio interbandas de 250 kJ mol^{-1}. El CsAu, marrón-dorado, se disuelve en NH_3 líquido para dar disoluciones amarillas a partir de las cuales puede cristalizarse un amoniato azul $CsAu \cdot NH_3$. El ion Cs^+ en CsAu puede intercambiarse con $[Me_4N]^+$ utilizando una resina de intercambio; $[Me_4N]^+Au^-$ cristalino es isoestructural de $[Me_4N]^+Br^-$.

Aunque el ion argenturo, Ag^-, no ha sido todavía aislado en un compuesto cristalino, los datos espectroscópicos y electroquímicos han proporcionado pruebas de su formación en NH_3 líquido.

22.13 Grupo 12: cadmio y mercurio

Los metales

La química del cadmio es muy parecida a la del Zn y las diferencias son atribuibles al mayor tamaño del átomo de Cd y del ion Cd^{2+}. Entre los metales del grupo 12, el Hg es singular. Tiene algún parecido con el Cd pero en muchos aspectos es muy semejante al Au y al Tl. Se ha sugerido que la relativa falta de reactividad del Hg hacia la oxidación es una manifestación del efecto termodinámico del par inerte 6*s* (*véase*).

El cadmio es un metal reactivo y se disuelve en ácidos oxidantes y no oxidantes pero, a diferencia del Zn, no se disuelve en álcali acuoso. En aire húmedo, el Cd se oxida lentamente y cuando se calienta en el aire forma CdO. En caliente, Cd reacciona con los halógenos y con azufre.

El mercurio es menos reactivo que Zn y Cd. Es atacado por ácidos oxidantes (pero no por los no oxidantes) y los productos dependen de las condiciones, por ejemplo con HNO_3 diluido el Hg forma $Hg_2(NO_3)_2$ (que contiene $[Hg_2]^{2+}$, *véase* a continuación) pero con HNO_3 concentrado el producto es $Hg(NO_3)_2$. La reacción del metal con H_2SO_4 concentrado caliente da $HgSO_4$ y SO_2. El mercurio reacciona con los halógenos (Ecuaciones 22.157 y 22.158); se combina con O_2 a 570 K para dar HgO, pero a temperaturas más elevadas el HgO se descompone en sus elementos y, si hay azufre presente, se produce HgS en lugar del óxido.

$$Hg + X_2 \xrightarrow{\Delta} HgX_2 \quad (X = F, Cl, Br) \qquad (22.157)$$

$$3Hg + 2I_2 \xrightarrow{\Delta} HgI_2 + Hg_2I_2 \qquad (22.158)$$

El mercurio disuelve muchos metales para dar *amalgamas* (*véase*); en el sistema Na–Hg, por ejemplo, se han caracterizado Na_3Hg_2, NaHg y $NaHg_2$. El Na_3Hg_2 sólido contiene unidades $[Hg_4]^{6-}$ planas, cuya estructura y estabilidad han sido explicadas en términos de carácter aromático.

Para el cadmio, el estado de oxidación +2 es el más importante pero este presenta compuestos tanto de Hg(I) como de Hg(II). El mercurio es único entre los metales del grupo 12 y se forma un ion $[M_2]^{2+}$ estable. Aunque hay pruebas de la existencia de $[Zn_2]^{2+}$ y $[Cd_2]^{2+}$ en haluros fundidos metal-metal y se ha aislado $Cd_2[AlCl_4]$ a partir de una mezcla fundida de Cd, $CdCl_2$ y $AlCl_3$, no se pueden obtener $[Zn_2]^{2+}$ y $[Cd_2]^{2+}$ en disolución acuosa. Las constantes de fuerza (60, 110 y 250 N m^{-1} para M = Zn, Cd y Hg calculadas a partir de los espectros Raman de $[M_2]^{2+}$) demuestran que el enlace en $[Hg_2]^{2+}$ es más fuerte que los de $[Zn_2]^{2+}$ y $[Cd_2]^{2+}$. Sin embargo, dado que el

† *Véase*: S. J. Hibble, A. C. Hannon and S. M. Cheyne (2003) *Inorganic Chemistry*, vol. 42, p. 4724; S. J. Hibble, S. M. Cheyne, A. C. Hannon y S. G. Eversfield (2002) *Inorganic Chemistry*, vol. 41, p. 1042.

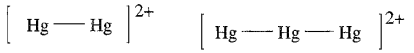
‡ Para una discusión relevante sobre efectos relativistas, *véase*: P. Pyykkö (1988) *Chemical Reviews*, vol. 88, p. 563.

Tabla 22.4 Datos físicos seleccionados para los metales del grupo 12.

Cantidad	Zn	Cd	Hg
EI_1/kJ mol^{-1}	906.4	867.8	1007
EI_2/kJ mol^{-1}	1733	1631	1810
ΔH_a° (298 K)/kJ mol^{-1}	130	112	61
E° (M^{2+}/M)/V	−0.76	−0.40	+0.85
r_{ion} para M^{2+}/pm‡	74	95	101

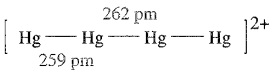
‡ Para Hg, el valor está basado en la estructura de HgF_2, uno de los pocos compuestos de mercurio con una red iónica típica.

Hg tiene el valor más bajo de ΔH_a° de todos los metales del bloque *d* (Tabla 5.2), la estabilidad de $[Hg_2]^{2+}$ (**22.82**) es difícil de explicar. Se conocen otros policationes de mercurio; $[Hg_3]^{2+}$ (**22.83**) se forma como la sal de $[AlCl_4]^-$ en Hg, $HgCl_2$ y $AlCl_3$ fundidos y $[Hg_4]^{2+}$ (**22.84**) se produce como sal de $[AsF_6]^-$ en la reacción de Hg con AsF_5 en SO_2 líquido.



(22.82)

(22.83)



(22.84)

La energía de ionización disminuye del Zn al Cd pero aumenta del Cd al Hg (Tabla 22.4). Cualquiera que sea el origen de las elevadas energías de ionización para el Hg, está claro que compensan adecuadamente el pequeño cambio en ΔH_a° y hacen del Hg un metal noble. Los potenciales de reducción de la Tabla 22.4 ponen de manifiesto el relativo carácter electropositivo de los metales del grupo 12.

Ya que la mayor parte de la química de Cd y Hg es diferente, trataremos los dos metales por separado. Al tomar esta decisión, estamos diciendo de hecho que las consecuencias de la contracción de los lantánidos son de poca importancia para los metales más pesados del último grupo del bloque *d*.

Cadmio(II)

Se conocen los cuatro haluros de Cd(II). La acción de HF sobre $CdCO_3$ da CdF_2 y la de HCl gas sobre Cd (720 K) da $CdCl_2$; $CdBr_2$ y CdI_2 se forman por combinación directa de los elementos. El CdF_2 blanco adopta una estructura de CaF_2 (Figura 5.18), mientras que $CdCl_2$ (blanco) , $CdBr_2$ (amarillo pálido) y CdI_2 (blanco) tienen estructuras en capas (*véase*). El fluoruro es moderadamente soluble en agua, mientras que los otros haluros son fácilmente solubles dando disoluciones que contienen Cd^{2+} hidratado y una serie de halo complejos, por ejemplo CdI_2 se disuelve para dar una mezcla en equilibrio de $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cd(H_2O)_5I]^+$, $[CdI_3]^-$ y $[CdI_4]^{2-}$, mientras que $CdBr_2$ acuoso 0.5 M contiene $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cd(H_2O)_5Br]^+$, $[Cd(H_2O)_5Br_2]$, $[CdBr_3]^-$ y $[CdBr_4]^{2-}$. A diferencia de Zn^{2+}, la estabilidad de los halo complejos de Cd^{2+} aumenta de F^- a I^-, es decir, Cd^{2+} es un centro metálico más blando que Zn^{2+} (Tabla 6.9).

El óxido de cadmio(II) (formado por calentamiento de Cd en O_2 y con una variación de color del verde al negro) adopta una estructura de NaCl. Es insoluble en H_2O y álcalis pero se disuelve en ácidos, es decir, CdO es más básico que ZnO. La adición de álcali diluido a disoluciones acuosas de Cd^{2+} precipita $Cd(OH)_2$ blanco y éste se disuelve solo en álcali *concentrado* para dar $[Cd(OH)_4]^{2-}$ (compárese con $[Zn(OH)_4]^{2-}$, **21.68**). La Ecuación 21.5 mostraba el papel del $Cd(OH)_2$ en las celdas NiCd. El CdS amarillo (la forma a estable tiene estructura de wurtzita, Figura 5.20) tiene importancia comercial como pigmento y como fósforo; CdSe y CdTe son semiconductores (*véase*).

En disoluciones acuosas, está presente $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ pero es bastante ácido (Ecuación 22.159); en disoluciones concentradas, hay $[Cd_2(OH)]^{3+}$ hidratado.

$$[Cd(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Cd(H_2O)_5(OH)]^+ + H^+ \qquad (22.159)$$

En NH_3 acuoso, está presente $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ tetraédrico pero a concentración elevada se forma $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$. La falta de EECL para Cd^{2+} (d^{10}) significa que se observa una variedad de geometrías de coordinación. Los más comunes son los números de coordinación 4, 5 y 6, pero se pueden imponer números de coordinación más elevados al centro metálico utilizando ligandos macrocíclicos. Los ejemplos de complejos incluyen:

- tetraédrico: $[CdCl_4]^{2-}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(en)_2]^{2+}$;
- bipiramidal trigonal: $[CdCl_5]^{3-}$;
- octaédrico: $[Cd(DMSO\text{-}O)_6]^{2+}$, $[Cd(en)_3]^{2+}$, $[Cd(acac)_3]^-$, $[CdCl_6]^{4-}$;
- bipiramidal hexagonal: $[CdBr_2$(18-corona-6] (*véase*).

Como hemos visto anteriormente, las fórmulas pueden resultar engañosas en términos de estructura, por ejemplo $[Cd(NH_3)_2Cl_2]$ es polimérico con Cd^{2+} octaédrico y ligandos halo puente.

Mercurio(II)

Los cuatro haluros de Hg(II) pueden prepararse a partir de los elementos. El HgF_2 (Hg–F = 225 pm) adopta una estructura de fluorita (Figura 5.18); se hidroliza completamente en H_2O (Ecuación 22.160).

$$HgF_2 + H_2O \rightarrow HgO + 2HF \qquad (22.160)$$

El cloruro y el bromuro son sólidos volátiles, solubles en H_2O (en la cual no están ionizados), EtOH y Et_2O. Los sólidos contienen unidades HgX_2 empaquetadas para dar centros de Hg(II) octaédricos distorsionados (dos contactos largos Hg–X con moléculas adyacentes). Por debajo de 400 K, el HgI_2 es rojo con una estructura en capas y por encima de 400 K es amarillo con las moléculas de HgI_2 dispuestas en una red con centros metálicos octaédricos distorsionados. Los vapores contienen moléculas lineales HgX_2 con distancias de enlace de 225, 244 y 261 pm para X = Cl, Br e I, respectivamente.

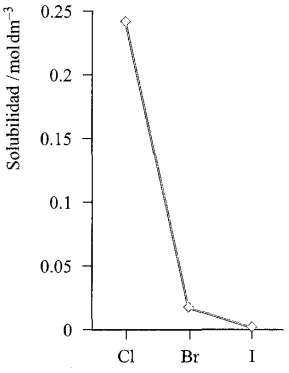
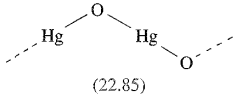


Fig. 22.26 Tendencia de la solubilidad de los haluros de Hg(II) en agua; el HgF_2 se descompone.

La Figura 22.26 muestra la tendencia en la solubilidad de los haluros; para HgI_2, $K_{ps} = 2.82 \times 10^{-29}$.



(22.85)

El óxido de mercurio(II) existe en la forma amarilla (obtenida calentando Hg en O_2 o por descomposición térmica de $Hg(NO_3)_2$) y la roja (preparada por precipitación a partir de disoluciones alcalinas de Hg^{2+}); ambas tienen estructura en cadena (**22.85**) con Hg(II) lineal. La descomposición térmica del HgO (Ecuación 22.161) condujo a Priestley al descubrimiento del O_2 en 1774.

$$2HgO \xrightarrow{>670\ K} 2Hg + O_2 \qquad (22.161)$$

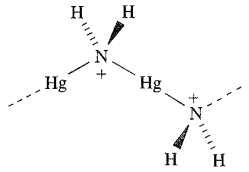
Aunque el óxido se disuelve en ácidos, es solo débilmente básico. En disolución acuosa, las sales de Hg(II) que están ionizadas (por ejemplo, $Hg(NO_3)_2$ y $HgSO_4$) se hidrolizan de manera considerable y se forman muchas sales básicas, por ejemplo $HgO \cdot HgCl_2$ y $[O(HgCl_3]Cl$ (una sal de oxonio sustituida).

En sus complejos, Hg(II) (d^{10}) presenta números de coordinación del 2 al 6. Como Cd^{2+}, Hg^{2+} es un centro metálico blando y está especialmente favorecida la coordinación con dadores *S*. Los cloruros, bromuros y yoduros complejos se forman en disolución acuosa y $[HgI_4]^{2-}$ tetraédrico es particularmente estable. Una disolución de $K_2[HgI_4]$ (*reactivo de Nessler*) da un característico compuesto marrón, $[Hg_2N]^+I^-$, al tratarla con NH_3 y se usa en la determinación de NH_3. En el $[Hg_2N]I$, los cationes $[Hg_2N]^+$ se agrupan en una red infinita relacionada con la de la β-cristobalita (*Figura* 5.19*c*) y contiene Hg(II) lineal. La Reacción 22.162 muestra la formación de su hidróxido.

$$2HgO + NH_3 \xrightarrow{aq} Hg_2N(OH) + H_2O \qquad (22.162)$$

La sal $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$ (Ecuación 22.163) contiene iones lineales $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$ y se disuelve en NH_3 acuoso para dar $[Hg(NH_3)]Cl$ que contiene cadenas poliméricas (**22.86**).

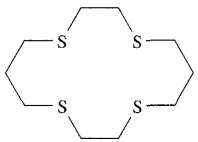
$$HgCl_2 + 2NH_3(g) \rightarrow [Hg(NH_3)_2]Cl_2 \qquad (22.163)$$



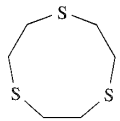
(22.86)

Ejemplos de complejos de Hg(II) que ilustran diferentes ambientes de coordinación (*véase* para abreviaturas de ligandos) son:

- lineal: $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$, $[Hg(CN)_2]$, $[Hg(py)_2]^{2+}$, $[Hg(SEt)_2]$;
- plano-trigonal: $[HgI_3]^-$;
- tetraédrico: $[Hg(en)_2]^{2+}$, $[Hg(NCS\text{-}S)_4]^{2-}$, $[HgI_4]^{2-}$, $[Hg(S_4\text{-}S,S')_2]^{2-}$, $[Hg(Se_4\text{-}Se,Se')_2]^{2-}$, $[Hg(phen)_2]^{2+}$;
- bipiramidal trigonal: $[HgCl_2(tpy)]$, $[HgCl_2(dien)]$, $[HgCl_5]^{3-}$;
- piramidal de base cuadrada: $[Hg(H_2O)L]^{2+}$ (L = **22.87**);
- octaédrico: $[Hg(en)_3]^{2+}$, *fac*-$[HgL_2]^{2+}$ (L = **22.88**);
- antiprismático cuadrado: $[Hg(NO_2\text{-}O,O')_4]^{2-}$.



(22.87)



(22.88)

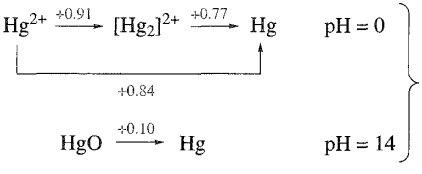
Mercurio(I)

La química del Hg(I) es la de la unidad $[Hg_2]^{2+}$ que contiene un enlace sencillo Hg–Hg (**22.82**). El método general para preparar compuestos de Hg(I) es por acción de Hg metal sobre compuestos de Hg(II), por ejemplo la Reacción 22.164 en la cual el Hg_2Cl_2 (*calomelanos*) se libera del $HgCl_2$ lavándolo con agua caliente. El *electrodo de calomelanos estándar* es un electrodo de referencia (Ecuación 22.165) que consiste en un hilo de Pt sumergido en Hg en contacto con Hg_2Cl_2 e inmerso en una disolución de KCl 1 M. Este electrodo resulta más práctico de utilizar que el electrodo estándar de hidrógeno que requiere una fuente del gas purificado.

$$HgCl_2 + Hg \xrightarrow{\Delta} Hg_2Cl_2 \qquad (22.164)$$

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$$
$$E^\circ = +0.268\ V \text{ (en 1 M aq KCl)} \qquad (22.165)$$

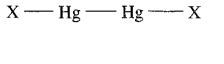
En el Esquema 22.166 se muestran diagramas de potencial para el Hg y los datos en disolución ácida ponen de manifiesto que la desproporcionación del Hg(I) (Ecuación 22.167) tiene un valor pequeño y positivo de ΔG° a 298 K.



(22.166)

$$[Hg_2]^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Hg \qquad K = 6 \times 10^{-3}\ (298\ K) \qquad (22.167)$$

Los reactivos que forman sales insolubles de Hg(II) o complejos estables de Hg(II) alteran el Equilibrio 22.167 y descomponen las sales de Hg(I), por ejemplo la adición de $[OH]^-$, S^{2-} o $[CN]^-$ tiene como resultado la formación de Hg y HgO, HgS o $[Hg(CN)_4]^{2-}$; no se conocen los compuestos de Hg(I) Hg_2O, Hg_2S y $Hg_2(CN)_2$. Los más importantes son los haluros (**22.89**).† Mientras Hg_2F_2 se descompone en Hg, HgO y HF al contacto con agua, los otros haluros son moderadamente solubles.



X	Hg–Hg / pm
F	251
Cl	252
Br	258
I	269

(22.89)

Otras sales de Hg(I) son $Hg_2(NO_3)_2$, Hg_2SO_4 y $Hg_2(ClO_4)_2$; el nitrato está disponible comercialmente como dihidrato, cuya estructura en estado sólido contiene cationes $[(H_2O)HgHg(OH)]^{2+}$. El Esquema 22.168 resume algunas reacciones del $Hg_2(NO_3)_2$.

$$Hg_2(NO_3)_2 \begin{cases} \xrightarrow{KSCN} Hg_2(SCN)_2 \xrightarrow{desc.} Hg(SCN)_2 + Hg \\ \xrightarrow{HCl} Hg_2Cl_2 \text{ (explosivo)} \\ \xrightarrow{H_2SO_4} Hg_2SO_4 \end{cases} \qquad (22.168)$$

Bibliografía adicional

Véase también la bibliografía adicional sugerida para los Capítulos 19 y 20.

F. A. Cotton, G. Wilkinson, M. Bochmann and C. Murillo (1999) *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th edn, Wiley Interscience, New York – Una de las descripciones más detalladas de la química de los metales del bloque *d*.

F. A. Cotton and R. A. Walton (1993) *Mutiple Bonds between Metal Atoms*, 2nd edn, Oxford University Press, Oxford.

S. A. Cotton (1997) *Chemistry of Precious Metals*, Blackie, London – Cubre la química inorgánica descriptiva (incluyendo complejos organometálicos con enlace σ) de los metales más pesados de los grupos 8, 9, 10 y 11.

J. Emsley (1998) *The Elements*, 3rd edn, Oxford University Press, Oxford – Una inestimable fuente de datos para los elementos.

N. N. Greenwood and A. Earnshaw (1997) *Chemistry of the Elements*, 2nd edn, Butterworth-Heinemann, Oxford – Una descripción muy buena que incluye aspectos históricos, tecnológicos y estructurales; los metales de cada tríada se tratan juntos.

C. E. Housecroft (1999) *The Heavier d-Block Metals: Aspects of Inorganic and Coordination Chemistry*, Oxford Universityu Press, Oxford – Texto de introducción que incluye capítulos sobre especies en disolución acuosa, estructura, dímeros y clústers con enlace M–M y polioxometalatos.

R. B. King, ed. (1994) *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester – Contiene un artículo sobre la química inorgánica y de coordinación de cada metal con numerosas referencias bibliográficas.

M. T. Pope (1994) «Polioxoaniones» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 6, p. 3361.

M. T. Pope and A. Müller, eds (1994) *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-retroviral Activity*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

A. D. Richardson, K. Hedberg and G. M. Lucier (2000) *Inorganic Chemistry*, vol. 39, p. 2787 – Un estudio por métodos modernos de difracción de electrones y *ab initio* de la estructura molecular en fase gas de WF_6, ReF_6, OsF_6, IrF_6 y PtF_6.

E. A. Seddon and K. R. Seddon (1984) *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier, Amsterdam – Una excelente descripción, con muchas referencias, de la química de Ru.

H. Schmidbauer (1999) *Gold: Chemistry, Biochemistry and Technology*, Wiley, New York – Una perspectiva general de la química del oro incluyendo aplicaciones.

A. F. Wells (1984) *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn, Clarendon Press, Oxford – Excelente fuente de información estructural detallada, en particular, de compuestos binarios.

Problemas

22.1 (a) Escribir la primera fila de metales del bloque *d* por orden y a continuación completar cada tríada de metales. (b) ¿Entre qué dos metales está la serie de los metales lantánidos?

22.2 Analizar brevemente la tendencia en (a) radios metálicos y (b) valores de ΔH_a° (298K) para los metales del bloque *d*.

22.3 (a) Estimar el valor de ΔH_f° (WCl_2) suponiendo que es un compuesto iónico. Comentar las suposiciones hechas. Datos necesarios además de los de las Tablas 21.1, 22.1 o los Apéndices: ΔH_f° ($CrCl_2$) = −397 kJ mol^{-1}. (b) ¿Qué dice la respuesta al apartado (a) sobre la probabilidad de que WCl_2 sea iónico?

22.4 Comentar las siguientes observaciones:
(a) La densidad de HfO_2 (9.68 g cm^{-3}) es mucho mayor que la de ZrO_2 (5.73 g cm^{-3}).
(b) NbF_4 es paramagnético pero $NbCl_4$ y $NbBr_4$ son esencialmente diamagnéticos.

22.5 Sugerir los productos de las siguientes reacciones: (a) CsBr calentado con $NbBr_5$ a 383 K; (b) KF y TaF_5 fundidos juntos; (c) NbF_5 con bpy a 298 K. (d) Comentar

† Los datos teóricos ponen en duda la fiabilidad de las longitudes de enlace Hg–Hg para X = Br e I; *véase*: M. S. Liao and W. H. E. Schwartz (1997) *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 246, p. 124.

las estructuras de los haluros metálicos del grupo 5 en los productos de partida y dar posibles estructuras para los productos.

22.6 Comentar la observación de que $K_3[Cr_2Cl_9]$ es fuertemente paramagnético pero $K_3[W_2Cl_9]$ es diamagnético.

22.7 (a) Interpretar la fórmula $[Mo_6Cl_8]Cl_2Cl_{4/2}$ en términos estructurales y demostrar que la fórmula es consistente con la estequiometría $MoCl_2$. (b) Demostrar que el clúster $[W_6Br_8]^{4+}$ puede considerarse que contiene enlaces sencillos W–W.

22.8 Dar una breve descripción de las especies oxo de Tc(V) y Re(V).

22.9 Resumir brevemente las semejanzas y diferencias entre la química de Mn y Tc.

22.10 Dibujar la estructura de $[Re_2Cl_8]^{2-}$; explicar el enlace metal-metal en el anión y sus consecuencias sobre la orientación de los ligandos.

22.11 Sugerir razones para la variación en la longitud de enlace Re–Re en las siguientes especies: $ReCl_4$ (273 pm), Re_3Cl_9 (249 pm), $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (224 pm), $[Re_2Cl_9]^-$ (270 pm) y $[Re_2Cl_4(\mu\text{-}Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2]$ (224 pm).

22.12 Cuando se calienta $K_2[OsCl_4]$ con NH_3 a presión, se aísla un compuesto **A** de composición $Os_2Cl_5H_{24}N_9$. El tratamiento de una disolución de **A** con HI precipita un compuesto en el cual tres de los cinco cloros han sido sustituidos por yodo. El tratamiento de 1 mmol de **A** con KOH libera 9 mmol de NH_3. El compuesto **A** es diamagnético y ninguna de las bandas de absorción más fuertes en el espectro IR es activa en Raman. Sugerir la estructura de **A** y explicar el diamagnetismo.

22.13 Explicar los haluros de Ru y Os.

22.14 (a) Describir los métodos de síntesis de los haluros y halo aniones de Rh(IV) e Ir(IV). (b) La reacción de $[IrCl_6]^{2-}$ con PPh_3 y $Na[BH_4]$ en EtOH da $[IrH_3(PPh_3)_3]$. Indicar la estructura de los isómeros de este complejo y sugerir cómo se distinguirían por espectroscopía de RMN.

22.15 Cuando $RhBr_3$, en presencia de $MePh_2As$, se trata con H_3PO_2 se forma un compuesto **X** monomérico. **X** contiene 2 Br y 3 $MePh_2As$ por Rh y no es un electrolito. Su espectro IR tiene una banda a 2073 cm^{-1} y la banda correspondiente si el complejo se prepara utilizando D_3PO_2 en un disolvente deuterado, es 1483 cm^{-1}. La valoración por espectrofotometría de **X** con Br_2 muestra que una molécula de **X** reacciona con una molécula de Br_2; el tratamiento del producto con ácido mineral en exceso regenera $RhBr_3$. ¿Qué conclusión puede sacarse sobre los productos?

22.16 (a) Comparar la estructura de β-$PdCl_2$ y $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$. (b) Analizar, con ejemplos, la existencia (o no) de especies de Pt(III). (c) Discutir la variación en la estequiometría de los complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II).

22.17 (a) Describir los métodos por los cuales pueden distinguirse *cis* y *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2$ entre sí y de $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$. (b) Otro posible isómero sería $[(H_3N)_2Pt(\mu\text{-}Cl)_2Pt(NH_3)_2]Cl_2$. ¿Qué datos diagnósticos permitirían desechar su formación?

22.18 Sugerir productos para las reacciones de $K_2[PtCl_4]$ con (a) exceso de KI; (b) NH_3 acuoso; (c) phen; (d) tpy; (e) exceso de KCN. ¿Cuáles son las estructuras esperadas para estos productos? [Abreviaturas de los ligandos: *véase* [illegible] y [illegible]]

22.19 Los complejos del tipo $[PtCl_2(R_2P(CH_2)_nPR_2)]$ pueden ser monoméricos o diméricos. Sugerir los factores que podrían influir en esta preferencia y sugerir estructuras para los complejos.

22.20 Comentar cada una de las siguientes observaciones:
(a) A diferencia de $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, $[Pt(EtNH_2)_4][PtCl_4]$ tiene un espectro de absorción electrónica que es la suma de los de los iones constituyentes.
(b) AgI se disuelve fácilmente en disolución acuosa saturada de $AgNO_3$, pero AgCl no.
(c) Cuando se agita $Hg(ClO_4)_2$ con Hg líquido, la relación [Hg(I)]/[Hg(II)] en la disolución resultante es independiente del valor de [Hg(II)].

22.21 Analizar la variación en los estados de oxidación estables para los metales del grupo 11 utilizando ejemplos de haluros, óxidos y complejos de los metales para ilustrar la respuesta.

22.22 «Los metales del grupo 12 difieren apreciablemente de los metales del bloque *d* de los grupos 4-11». Discutir esta afirmación.

22.23 Con frecuencia se utiliza el estudio de los metales más pesados del bloque *d* para introducir a los estudiantes (a) el enlace metal-metal, (b) los números de coordinación elevados, (c) los halo clústers metálicos y (d) los polioxometalatos. Escribir una explicación de cada tema e incluir ejemplos que ilustren por qué los metales de la primera fila no son por lo general tan relevantes como sus congéneres más pesados para discutir dichos temas.

Problemas generales

22.24 (a) La reacción de $ReCl_4$ y PCl_5 a 570 K y en vacío da $[PCl_4]_2[Re_2Cl_{10}]$. Sin embargo, cuando $ReCl_5$ reacciona con un exceso de PCl_5 a 520 K, los productos son $[PCl_4]_3[ReCl_6]_2$ y Cl_2. Comentar la naturaleza de $[PCl_4]_3[ReCl_6]_2$ y escribir ecuaciones para ambas reacciones, prestando especial atención a los estados de oxidación de P y Re.

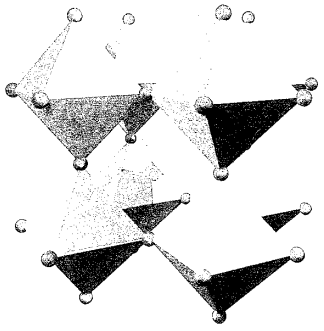


Fig. 22.27 Figura para el Problema 22.26a.

(b) El espectro ^{19}F-RMN de $[Me_4N][fac\text{-}OsO_3F_3]$ exhibe una señal con satélites (J = 32 Hz). ¿Cuál es el origen de los picos satélite? Dibujar esquemáticamente el espectro e indicar claramente la naturaleza del patrón de acoplamiento. Mostrar dónde se mide J.

22.25 (a) «La sal $[NH_4]_3[ZrF_7]$ contiene iones discretos con Zr(IV) de coordinación 7. Por otra parte, en un compuesto formulado como $[NH_4]_3[HfF_7]$, Hf(IV) es octaédrico». Comentar esta afirmación y sugerir posibles estructuras para $[ZrF_7]^{3-}$.

(b) La espectroscopía ^{93}Nb-RMN ha proporcionado pruebas del intercambio de haluro cuando $NbCl_5$ y $NbBr_5$ se disuelven en MeCN. ¿En qué se basaría esta prueba?

22.26 (a) La Figura 22.27 muestra ocho octaedros ReO_6 que comparten vértices, en la estructura en estado sólido de ReO_3. A partir de esto obtener un diagrama que muestre la celda unidad de ReO_3. Explicar la relación entre ese diagrama y el de la Figura 22.27 y confirmar la estequiometría del óxido a partir del diagrama de la celda unidad.

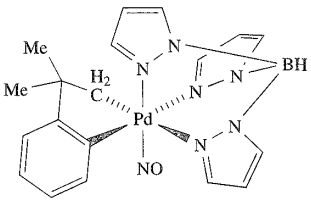
(b) Un ensayo cualitativo para $[PO_4]^{3-}$ consiste en añadir un exceso de una disolución acuosa acidificada de molibdato de amonio a una disolución acuosa del fosfato. Se forma un precipitado amarillo. Sugerir la posible identidad del precipitado y escribir una ecuación para su formación.

22.27 (a) Razonar por qué cada una de las siguientes especies es diamagnética: $[Os(CN)_6]^{4-}$, $[PtCl_4]^{2-}$, OsO_4 y *trans*-$[OsO_2F_4]^{2-}$.

(b) Se tabulan a continuación los espectros ^{77}Se- y ^{13}C-RMN en disolución para los aniones octaédricos de los compuestos $[Bu_4N]_3\,Rh(SeCN)_6]$ y $[Bu_4N]_3[trans\text{-}Rh(CN)_2(SeCN)_4]$. Asignar los espectros y explicar el origen de los patrones de acoplamiento observados. [Datos adicionales: *véase*]

Anión	δ^{77}**Se**	δ^{13}**C**
$[Rh(SeCN)_6]^{3-}$	−32.7 (doblete), J = 44 Hz	111.2 (singlete)
[*trans*-$Rh(CN)_2(SeCN)_4]^{3-}$	−110.7 (doblete), J = 36 Hz)	111.4 (singlete) 136.3 (doblete), J = 36 Hz)

22.28 (a) El complejo que se muestra debajo es el primer ejemplo de un complejo de Pd(IV) que contiene un ligando nitrosilo (*véase también* para otra representación del ligando tridentado). Basándose en la asignación de un estado de oxidación +4 para el Pd, ¿qué carga formal lleva el ligando nitrosilo? A la vista de esta respuesta, comentar el hecho de que los datos estructurales y espectroscópicos para el complejo incluyen los siguientes parámetros: ∠Pd–N–O = 118°, N–O = 115 pm, $\tilde{\nu}$(NO) = 1650 cm^{-1} (absorción fuerte).



(b) La reacción de equivalentes equimolares de $[Bu_4N]_2[C_2O_4]$ con $[cis\text{-}Mo_2(\mu\text{-}L)_2(MeCN)_4][BF_4]_2$ donde L^- es un ligando formamidina estrechamente relacionado con **22.63** conduce a un compuesto neutro **A**, que es un denominado «cuadrado molecular». Teniendo en cuenta la estructura de $[C_2O_4]^{2-}$, sugerir la estructura de **A**. Este compuesto podría también considerarse como una unidad [4 + 4]. ¿Qué técnicas experimentales serían de utilidad para distinguir el compuesto **A** de un posible producto [3 + 3]?

Capítulo 23

Compuestos organometálicos de los elementos del bloque *d*

TEMAS

- Ligandos: enlace y espectroscopía
- Regla de los 18 electrones
- Carbonilos metálicos
- Principio isolobal
- Esquemas de recuento de electrones
- Tipos de reacciones organometálicas
- Hidruros y haluros de carbonilos metálicos
- Complejos de alquilo, arilo, alqueno y alquino
- Complejos de alilo y 1,3-butadieno
- Complejos de carbeno y carbino
- Complejos que contienen ligandos η^5-ciclopentadienilo
- Complejos que contienen ligandos η^6 y η^7

1-2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13-18
bloque *s*											bloque *p*
	Sc	Ti	V	Cr	Mb	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	

23.1 Introducción

La química organometálica de los elementos de los bloques *s* y *p* se describió en el Capítulo 18 y ahora vamos a ampliar el estudio a los compuestos organometálicos que contienen metales del bloque *d*. Este tema cubre un área enorme de la química y solo podemos proporcionar una introducción al mismo, haciendo hincapié en las principales familias de complejos y reacciones.

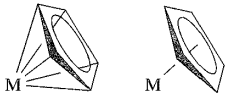
Un compuesto *organometálico* contiene uno o más enlaces metal-carbono.

En el Capítulo 18, se introdujeron compuestos con enlaces σ o interacciones π entre un centro metálico y un ligando ciclopentadienilo. También vimos ejemplos de ligandos puente dadores de 3 electrones, por ejemplo haluros (**18.7**) y alquinilos (**18.10**) y dadores alqueno de 2 electrones, por ejemplo **18.13**.

Hapticidad de un ligando

La *hapticidad de un ligando* es el número de átomos directamente unidos al centro metálico (*véanse* y).

Las estructuras **23.1a** y **23.1b** muestran dos representaciones de un ligando $[\eta^5\text{-}C_5H_5]^-$ (ciclopentadienilo, Cp^-). Para mayor claridad, en los diagramas de este capítulo adoptamos **23.1b** y representaciones similares para ligandos π tales como $\eta^3\text{-}C_3H_5$ y $\eta^6\text{-}C_6H_6$.



(23.1a) (23.1b)

23.2 Tipos comunes de ligandos: enlace y espectroscopía

En esta sección, se introducen algunos de los ligandos más comunes encontrados en los complejos organometálicos. Muchos otros ligandos están relacionados con los que se tratan a continuación y la descripción del enlace puede hacerse por comparación con los ligandos escogidos para un estudio detallado.

Ligandos alquilo, arilo y relacionados, con enlace σ

En complejos como WMe_6, $[MoMe_7]^-$, $TiMe_4$ y $MeMn(CO)_5$, el enlace $M\text{–}C_{Me}$ puede describirse como una interacción localizada 2c-2e, es decir, es análogo al del ligando $[\eta^1\text{-Cp}]^-$ (*véase*). La misma descripción de enlace es aplicable al enlace $Fe\text{–}C_{Ph}$ en **23.2** y al enlace $Fe\text{–}C_{CHO}$ en **23.3**.

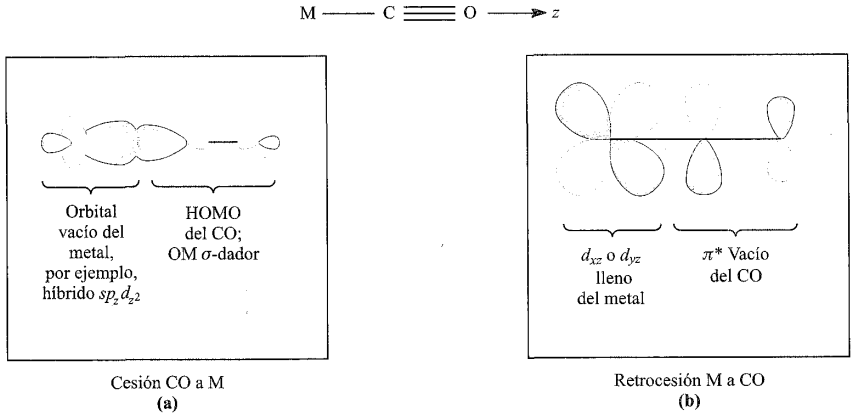
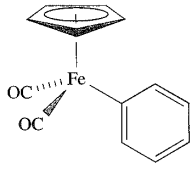
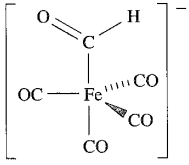


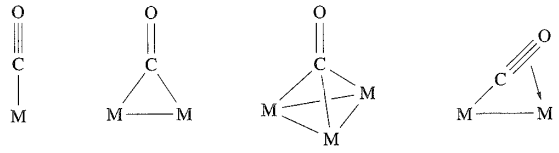
Fig. 23.1 Componentes del enlace metal-carbonilo: (a) enlace σ M–CO y (b) interacción π M–CO que conduce a una retrocesión de carga del metal al carbonilo. La notación de los orbitales es un ejemplo y supone que los átomos M, C y O están situados en el eje z.



(23.2)



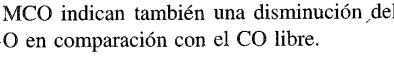
(23.3)



(23.5) (23.6) (23.7) (23.8)

Ligandos carbonilo

El enlace en complejos $M(CO)_6$ octaédricos se describió en la Sección 20.4 utilizando un enfoque de orbitales moleculares, pero también es conveniente dar una representación sencilla para describir el enlace en una interacción M–CO. La Figura 23.1a muestra la interacción σ entre el orbital molecular ocupado más alto del CO (que tiene predominantemente carácter C) y un orbital vacío del centro metálico (por ejemplo, un híbrido $sp_z d_{z^2}$). Como resultado de esta interacción, la carga electrónica es cedida por el ligando CO al metal. La Figura 23.1b muestra la interacción π que conduce a una *retrocesión* de carga del metal al ligando; compárese la Figura 23.1a con la Figura 23.1b. Esta representación del enlace «cesión/retrocesión» es el *modelo Dewar-Chatt-Duncanson*. El monóxido de carbono es un *dador* σ *débil* y un *aceptor* π *fuerte* (o *ácido* π) y la ocupación del OM π^* del CO debilita y alarga el enlace C–O mientras que también refuerza el enlace M–C. Las estructuras de resonancia **23.4** para la unidad MCO indican también una disminución del orden de enlace C–O en comparación con el CO libre.



(23.4)

La interacción de cesión y retrocesión de carga electrónica entre un metal y un ligando aceptor π es un ejemplo de *efecto sinérgico*.

En especies metálicas multinucleares, los ligandos CO pueden adoptar una posición terminal (**23.5**) o puente (**23.6** y **23.7**). Se conocen otras posiciones, por ejemplo semipuente (entre **23.5** y **23.6**) y el modo **23.8**.

Las pruebas para la disminución del orden de enlace C–O en la coordinación vienen de datos estructurales y espectroscópicos. En el espectro IR del CO libre, se asigna una absorción a 2143 cm^{-1} al modo de tensión C–O y los cambios típicos en el número de onda vibracional, $\bar{\nu}$, al pasar a complejos metal carbonilo se ilustran en la Figura 23.2. Las absorciones debidas a modos de tensión C–O son fuertes y se observan fácilmente. Cuanto más bajo es el valor de $\bar{\nu}_{CO}$, más débil es el enlace C–O y esto indica una retrocesión más grande de carga del metal al CO. La Tabla 23.1 recoge datos para dos grupos de complejos metal carbonilo isoelectrónicos. Al pasar de $Ni(CO)_4$ a $[Co(CO)_4]^-$, a $[Fe(CO)_4]^{2-}$, la carga negativa adicional está deslocalizada en los ligandos, haciendo que disminuya $\bar{\nu}_{CO}$. Se ve un efecto similar a lo largo de la serie $[Mn(CO)_6]^+$, $Cr(CO)_6$ y $[V(CO)_6]^-$. El aumento de retrocesión también se refleja en los valores de $\bar{\nu}_{MC}$, por ejemplo 416 cm^{-1} para $[Mn(CO)_6]^+$ y 441 cm^{-1} para $Cr(CO)_6$.†

Los ambientes de los ligandos carbonilo pueden investigarse también por espectroscopía ^{13}C-RMN, aunque los sistemas son

† Para una discusión detallada de la espectroscopía IR en carbonilos metálicos, *véase*: F. A. Cotton and G. Wilkinson (1988) *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th edn, Wiley Interscience, New York, p. 1034; P. S. Braterman (1975) *Metal Carbonyl Spectra*, Academis Press, New York.

Tabla 23.1 Datos de espectroscopía IR: valores de $\tilde{\nu}_{CO}$ para grupos isoelectrónicos de complejos $M(CO)_4$ tetraédricos y $M(CO)_6$ octaédricos.

Complejo	$Ni(CO)_4$	$[Co(CO)_4]^-$	$[Fe(CO)_4]^{2-}$	$[Mn(CO)_6]^+$	$Cr(CO)_6$	$[V(CO)_6]^-$
$\tilde{\nu}_{CO}/cm^{-1}$	2060	1890	1790	2101	1981	1859

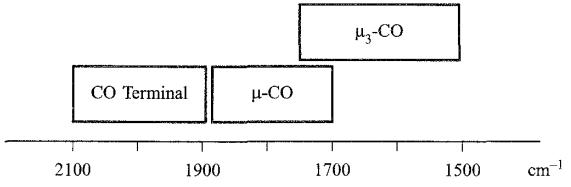


Fig. 23.2 Regiones aproximadas del espectro IR en las cuales se asignan las absorciones de tensión C–O observadas para diferentes modos de enlace carbonilo; a menudo hay solapamiento entre las zonas, por ejemplo *véase* .

con frecuencia fluxionales (por ejemplo, $Fe(CO)_5$, *véase* y discusión) y la información sobre ambientes específicos de CO puede por tanto estar oculta. Algunos puntos útiles son:

- los desplazamientos típicos en ^{13}C-RMN para núcleos ^{13}C de carbonilos metálicos son δ +170 a +240;
- en una serie de compuestos análogos que contienen metales de una tríada determinada, las señales en ^{13}C-RMN para ligandos CO se desplazan a frecuencias más bajas, por ejemplo en los espectros ^{13}C-RMN de $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ y $W(CO)_6$, las señales están a δ +211, +201 y +191, respectivamente;
- para un metal dado, las señales para ligandos μ-CO tienen lugar a mayor frecuencia (valor de δ más positivo) que las de carbonilos terminales.

De acuerdo con el debilitamiento típico del enlace C–O al pasar de CO libre a CO coordinado, los datos de difracción de rayos X muestran un alargamiento del enlace C–O. En CO, la longitud de enlace C–O es 112.8 pm, mientras que los valores normales en carbonilos metálicos para CO terminal y μ-CO son 117 y 120 pm, respectivamente.

El modelo de enlace tradicional para una interacción M–CO resalta la cesión σ OC → M y una apreciable retrocesión π M → CO que conduce al debilitamiento del enlace C–O y la consiguiente disminución de $\tilde{\nu}_{CO}$. Sin embargo, hay cada vez más complejos metal carbonilo aislables en los cuales la $\tilde{\nu}_{CO}$ es *mayor* que en el CO libre (es decir, $>2143\ cm^{-1}$), la distancia de enlace C–O es más corta que en CO libre (es decir, <112.8 pm) y los enlaces M–C son relativamente largos.†

Los miembros de este grupo incluyen los siguientes cationes (muchos son sales de $[SbF_6]^-$ o $[Sb_2F_{11}]^-$, *véanse* , y) y, en todos los casos, el enlace metal-carbonilo está dominado por el componente σ OC → M:

- tetraédrico $[Cu(CO)_4]^+$, $\tilde{\nu}_{CO} = 2184\ cm^{-1}$, C–O = 111 pm;
- plano-cuadrado $[Pd(CO)_4]^{2+}$, $\tilde{\nu}_{CO} = 2259\ cm^{-1}$, C–O = 111 pm;
- plano-cuadrado $[Pt(CO)_4]^{2+}$, $\tilde{\nu}_{CO} = 2261\ cm^{-1}$, C–O = 111 pm;
- octaédrico $[Fe(CO)_6]^{2+}$, $\tilde{\nu}_{CO} = 2204\ cm^{-1}$, C–O = 110 pm;
- octaédrico $[Ir(CO)_6]^{3+}$, $\tilde{\nu}_{CO} = 2268\ cm^{-1}$, C–O = 109 pm;

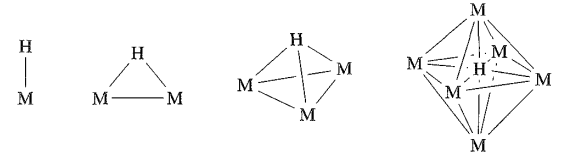
Ligandos hidruro

El término *ligando hidruro* sugiere $H^{\delta-}$ y está de acuerdo con la distribución de carga esperada para un átomo de H unido a un centro metálico electropositivo. Sin embargo, las propiedades de los ligandos H dependen del ambiente y en muchos complejos organometálicos los ligandos hidruro se comportan como protones, siendo eliminados con una base (Ecuación 23.1) o introducidos por tratamiento con un ácido (Reacción 23.2).

$$HCo(CO)_4 + H_2O \rightarrow [Co(CO)_4]^- + [H_3O]^+ \qquad (23.1)$$

$$[HFe(CO)_4]^- + H^+ \rightarrow H_2Fe(CO)_4 \qquad (23.2)$$

Los ligandos hidruro pueden adoptar modos de enlace terminal, puente o (en clústers metálicos) intersticial (**23.9-23.12**). Un enlace M–H localizado 2c-2e es una descripción apropiada para un hidruro terminal; las interacciones deslocalizadas 3c-2e o 4c-2e describen interacciones μ-H y μ_3-H, respectivamente (Figuras 23.3a y 23.3b) y una interacción 7c-2e es adecuada para un hidruro intersticial en una jaula octaédrica (Figura 23.3c).



(23.9) μ-H (23.10) μ3-H (23.11) Intersticial, μ6-H (23.12)

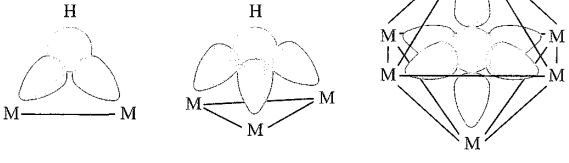
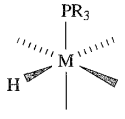


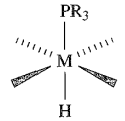
Fig. 23.3 Solapamiento del orbital atómico 1*s* del H con (a) dos o (b) tres orbitales híbridos metálicos adecuados para formar puentes μ-H y μ_3-H. (c) Para un átomo de H intersticial en una jaula M_6 octaédrica, una descripción deslocalizada supone el solapamiento del orbital atómico 1*s* del H con seis orbitales metálicos adecuados para dar una interacción 7c-2e.

† Para una discusión detallada, *véase*: S. H. Strauss (2000) *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, p. 1; H. Willner and F. Aubke (1997) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 36, p. 2403.

Es difícil localizar los ligandos hidruro por difracción de rayos X (*véase*). Los rayos X son difractados por los *electrones* y la densidad electrónica en la región del enlace M–H está enmascarada por los átomos pesados. Puede utilizarse la difracción de neutrones, pero es una técnica cara y no tan fácilmente disponible. Por espectroscopía IR, las absorciones debidas a modos ν_{MH} por lo general son débiles. La técnica de rutina para observar hidruros metálicos es la espectroscopía RMN de protones. En los espectros ^{1}H-RMN, las señales debidas a los hidruros metálicos tienen lugar normalmente en el intervalo aproximado δ −8 a −30, aunque no es fácil distinguir entre modos terminal y puente. Los desplazamientos químicos de hidruros intersticiales son menos significativos y pueden darse a frecuencia alta, por ejemplo δ +16.4 en $[(\mu_6\text{-H})Ru_6(CO)_{18}]^-$. El acoplamiento espín-espín con núcleos metálicos de espín activo como ^{103}Rh (abundancia 100%, $I = \frac{1}{2}$), ^{183}W (14.3%, $I = \frac{1}{2}$) o ^{195}Pt (33.8%, $I = \frac{1}{2}$) proporciona una valiosa información estructural, como el de núcleos tales como ^{31}P. Valores típicos de J_{PH} para una disposición *cis* (**23.13**) son 10-15 Hz, frente a ≈30 Hz para el acoplamiento *trans* (**23.14**).



(23.13)

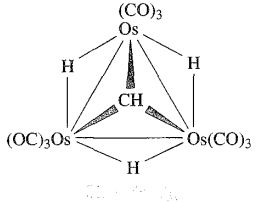


(23.14)

Son frecuentes los ejemplos de complejos hidruro estereoquímicamente no rígidos (por ejemplo, en el clúster tetraédrico $[H_3Ru_4(CO)_{12}]^-$) y los estudios de espectroscopía RMN a temperatura variable se llevan a cabo de manera rutinaria.

Ejercicio de autoevaluación

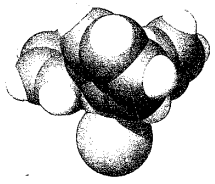
El ^{187}Os tiene $I = \frac{1}{2}$ y 1.64% de abundancia. En el espectro ^{1}H-RMN de $H_3Os_3(CO)_9CH$ (*véase* debajo) en $CDCl_3$, la señal del hidruro metálico aparece como un singlete a δ −19.58, flanqueado por dos dobletes de baja intensidad. Las constantes de acoplamiento observadas son $J(^{187}Os–^1H) = 27.5$ Hz y $J(^1H–^1H) = 1.5$ Hz. Dibujar la región del espectro que exhibe la señal del hidruro y razonar el patrón de acoplamiento observado.



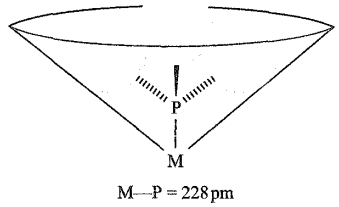
[*Respuesta véase* J. S. Holmgren *et al.* (1985) *J. Organometal. Chem.*, vol. 284, p. C5]

Fosfina y ligandos relacionados

Las organofosfinas monodentadas pueden ser terciarias (PR_3), secundarias (PR_2H) o primarias (PRH_2) y están unidas de modo



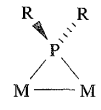
(a)



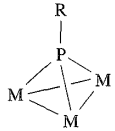
(b)

Fig. 23.4 (a) Diagrama de espacio lleno de una unidad $FePPh_3$; los grupos fenilo adoptan una disposición de «rueda de paletas»; código de colores: Fe, verde; P, naranja; C, gris; H, blanco. (b) Representación esquemática de la medida del ángulo cónico de Tolman, θ, para un ligando PR_3; cada círculo representa la extensión espacial de un grupo R.

terminal; PF_3 se comporta de manera similar. Los ligandos $[PR_2]^-$ (**23.15**) o $[PR]^{2-}$ (**23.16**) pueden adoptar modos puente.



(23.15)



(23.16)

Las fosfinas son ligandos dadores σ y aceptores π (*véase*) y con ellas están relacionadas las arsinas (AsR_3), estibinas (SbR_3) y fosfitos ($P(OR)_3$). La magnitud de la cesión σ y la aceptación π depende de los sustituyentes, por ejemplo PR_3 (R = alquilo) es un mal aceptor π, mientras que PF_3 es un mal dador σ y un aceptor π tan fuerte como CO. Las propiedades como aceptor π de algunos ligandos PR_3 siguen el orden:

$$PF_3 > P(OPh)_3 > P(OMe)_3 > PPh_3 > PMe_3 > P^tBu_3$$

Pueden utilizarse los datos de espectroscopía IR para determinar esta secuencia: un ligando *trans* al CO afecta a la retrocesión $M \rightarrow CO$ y, por tanto, a $\tilde{\nu}_{CO}$; por ejemplo en $Mo(CO)_3(PF_3)_3$, $\tilde{\nu}_{CO}$ = 2090 y 2055 cm^{-1} comparado con 1937 y 1841 cm^{-1} en $Mo(CO)_3(PPh_3)_3$.

El impedimento estérico de un ligando PR_3 depende de los grupos R. Ligandos como PPh_3 (Figura 23.4a) o P^tBu_3 están impedidos estéricamente mientras que otros como PMe_3 lo están menos. El impedimento estérico se evalúa utilizando el *ángulo cónico de Tolman*,† que se obtiene estimando el ángulo de un cono que tiene el átomo metálico en su vértice y que engloba el ligando PR_3 tomando como límite la superficie de van der Waals de los átomos de H (Figura 23.4b). La Tabla 23.2 da los ángulos cónicos de Tolman para ligandos seleccionados.

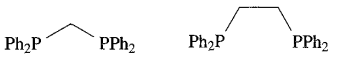
La variación de los efectos electrónicos y estéricos en PR_3 y ligandos relacionados puede alterar de manera considerable la reactividad del complejo en una serie en la cual la única variante sea el ligando fosfina. Se conocen muchas fosfinas polidentadas,

† Para un estudio completo, *véase* C. A. Tolman (1977) *Chemical Reviews*, vol. 77, p. 313.

Tabla 23.2 Ángulo cónico de Tolman para ligandos fosfina y fosfito.

Ligando	Ángulo cónico de Tolman/grados	Ligando	Ángulo cónico de Tolman/grados
$P(OMe)_3$	107	PPh_3	145
PMe_3	118	$P(4\text{-}MeC_6H_4)_3$	145
PMe_2Ph	122	P^iPr_3	160
$PHPh_2$	126	$P(3\text{-}MeC_6H_4)_3$	165
$P(OPh)_3$	128	$P(cyclo\text{-}C_6H_{11})_3$	170
PEt_3	132	P^tBu_3	182
P^nBu_3	132	$P(2\text{-}MeC_6H_4)_3$	194
$PMePh_2$	136	$P(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)_3$	212

siendo dos de las más comunes bis(difenilfosfino)-metano (dppm, **23.17**) y bis(difenilfosfino)-etano (dppe, **23.18**). El modo de enlace de las fosfinas polidentadas depende de la flexibilidad del esqueleto del ligando. Por ejemplo, dppm se adapta de manera ideal para formar puente entre dos centros M adyacentes, mientras que dppe se encuentra en modo de quelato y de puente o puede actuar como ligando monodentado, con un átomo de P sin coordinar. Con frecuencia la espectroscopía ^{31}P-RMN ayuda a la asignación del modo de enlace; la coordinación de un átomo de P desplaza su resonancia ^{31}P-RMN a frecuencia más alta, por ejemplo la señal en el espectro ^{31}P-RMN de PPh_3 libre está a δ −6, comparado con δ +20.6 para $W(CO)_5(PPh_3)$.



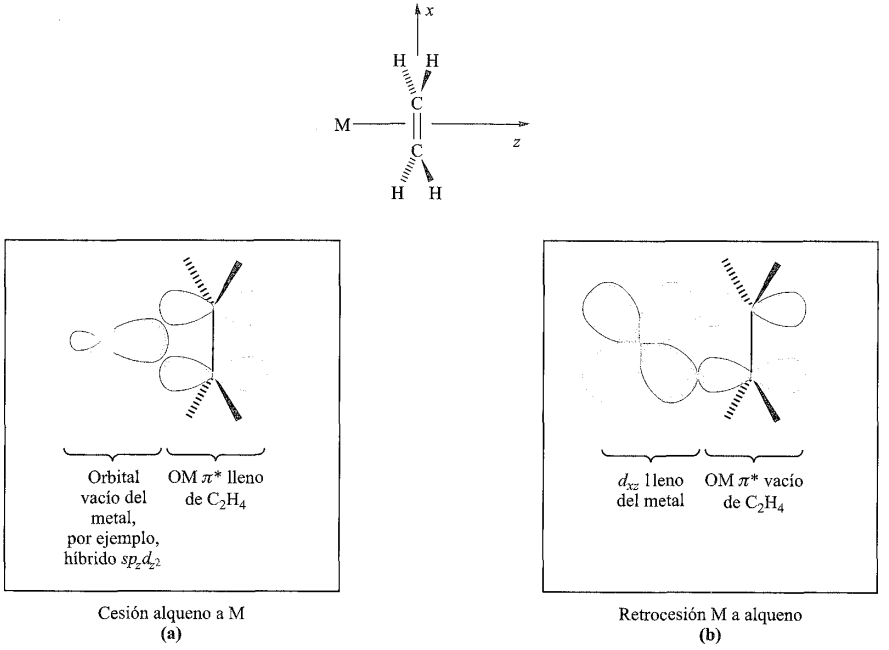
(23.17) (23.18)

Ligandos orgánicos con enlace π

Los alquenos, $R_2C{=}CR_2$, suelen enlazarse a los centros metálicos de manera «lateral» (es decir, η^2) y se comportan como dadores de 2 electrones. El enlace metal-ligando puede describirse en términos del modelo Dewar-Chatt-Duncanson (Figura 23.5). El OM enlazante π de C=C actúa como dador de electrones, mientras que el OM π^* es un aceptor de electrones. Poblar el OM π^* conduce a lo siguiente:

- alargamiento del enlace C–C, por ejemplo 133.9 pm en C_2H_4 frente a 144.5 pm en $(\eta^5\text{-Cp})Rh(\eta^2\text{-}C_2H_4)(PMe_3)$;
- disminución de la absorción en el especto vibracional debida a tensión de enlace C=C, por ejemplo 1623 cm^{-1} en C_2H_4 libre frente a 1551 cm^{-1} en $Fe(CO)_4(\eta^2\text{-}C_2H_4)$.

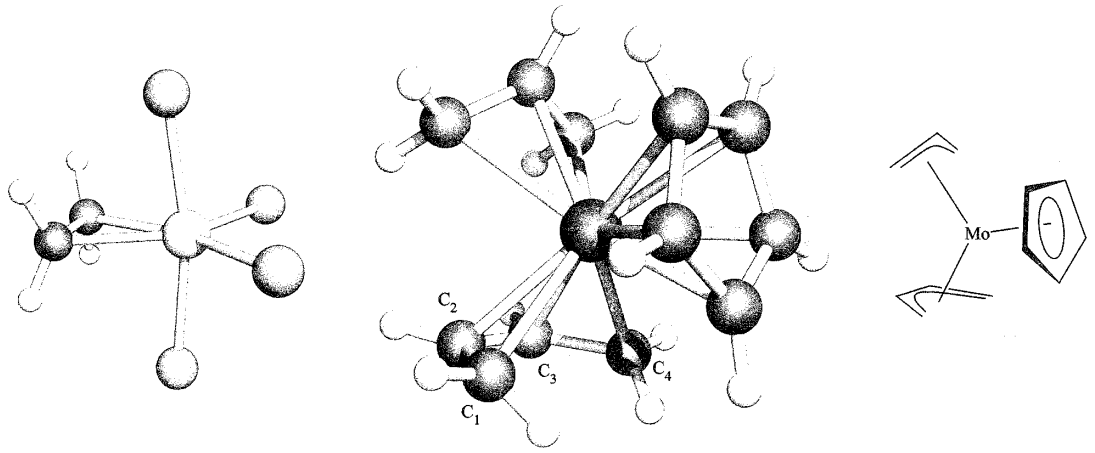
La extensión de la retrocesión a $R_2C{=}CR_2$ está influenciada por la naturaleza de R y se ve reforzada por grupos que retiran electrones, como CN. En el caso extremo, la contribución π al enlace C–C se elimina por completo y el complejo se convierte en un anillo *metalociclopropano*. Las estructuras **23.19a** y **23.19b** muestran esquemas de enlace límite. En **23.19a**, predomina la ce-



Cesión alqueno a M
(a)

Retrocesión M a alqueno
(b)

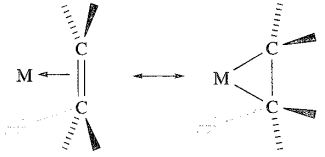
Fig. 23.5 Componentes del enlace metal-alqueno: (a) cesión de electrones del OM π del alqueno a un orbital *d* o híbrido de un metal adecuado y (b) retrocesión de electrones del metal al OM π^* del alqueno.



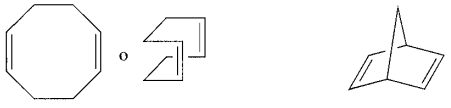
(a) (b) (c)

Fig. 23.6 (a) Estructura (difracción de rayos X) de $Ru(\eta^2\text{-}C_2H_4)(PMe_3)_4$ que ilustra la no planaridad del ligando etileno coordinado (C–C = 144 pm); solo se muestran los átomos de P de los ligandos PMe_3 [W.-K. Wong *et al.* (1984) *Polyhedron*, vol. 3, p. 1255], (b) estructura (difracción de rayos X) de $Mo(\eta^3\text{-}C_3H_5)(\eta^4\text{-}CH_2CHCHCH_2)(\eta^5\text{-}C_5H_5)$ [L.-S. Wang *et al.* (1997) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, p. 4453] y (c) representación esquemática de $Mo(\eta^3\text{-}C_3H_5)(\eta^4\text{-}CH_2CHCHCH_2)(\eta^5\text{-}C_5H_5)$. Código de colores: Ru, gris pálido; Mo, rojo; C, gris oscuro; P, naranja; H, blanco.

sión de carga alqueno M, mientras que en **23.19b** la retrocesión π ha llenado por completo el OM π^*, reduciendo el orden de enlace C–C a uno. Al pasar de **23.19a** a **23.19b**, los átomos de C del alqueno vuelven a hibridarse de sp^2 a sp^3, se forman enlaces σ M–C y los sustituyentes del alqueno se alejan del metal (Figura 23.6a). La comparación de los datos de difracción de rayos X para series de complejos proporciona pruebas de estos cambios estructurales.



(23.19a) (23.19b)



(23.20) (23.21)

La descripción del enlace para un alqueno coordinado puede extenderse a otros ligandos orgánicos insaturados. Los polialquenos pueden ser no conjugados o conjugados. En los complejos de sistemas no conjugados (por ejemplo, 1,5-ciclooctadieno (cod), **23.20**, o 2,5-norbornadieno (nbd), **23.21**), el enlace metal-ligando es análogo al de grupos alqueno aislados. Para complejos de polienos conjugados, tales como 1,3-butadieno, es adecuada una representación del enlace deslocalizado. La Figura 23.7a muestra los cuatro orbitales moleculares π del 1,3-butadieno. Estos OM pueden obtenerse utilizando el procedimiento descrito en la [redacted]. El *cis*-1,3-butadieno (es decir, el ligando *libre*) tiene simetría C_{2v}; se define el eje z de manera que coincida con el eje C_2 y que la molécula esté en el plano yz. (Este conjunto de ejes no es el utilizado en la Figura 23.7b; aquí se ha elegido un conjunto de ejes adecuado para describir los orbitales metálicos en el complejo.) Una vez formados los enlaces σ C–H y C–C, cada átomo de C tiene un orbital $2p$ para el enlace π. El número de estos orbitales $2p$ que quedan inalterados por cada operación de simetría en el grupo puntual C_{2v} viene dado por la siguiente fila de caracteres:

E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
4	0	0	−4

Como hay cuatro orbitales $2p$, habrá cuatro OM π y a partir de la tabla de caracteres C_{2v}, se reproduce la fila de caracteres anterior tomando la suma de dos representaciones A_2 y dos B_1. Los orbitales π tienen por tanto simetría a_2 o b_1 y las representaciones esquemáticas se muestran en la Figura 23.7a. En la Figura 23.7b, su simetría (*véase* la leyenda de la Figura 23.7) se hace corresponder con los orbitales metálicos disponibles. Dos combinaciones conducen a cesión ligando → M y dos a retrocesión M → ligando. Las interacciones que implican ψ_2 y ψ_3 debilitan los enlaces C_1–C_2 y C_3–C_4, mientras que refuerzan el C_2–C_3. La extensión de la cesión del ligando o la retrocesión del metal depende del metal, de los sustituyentes del dieno y de otros ligandos presentes. La estructura **23.22** muestra las longitudes de enlace C–C en el 1,3-butadieno libre y los ejemplos de comple-

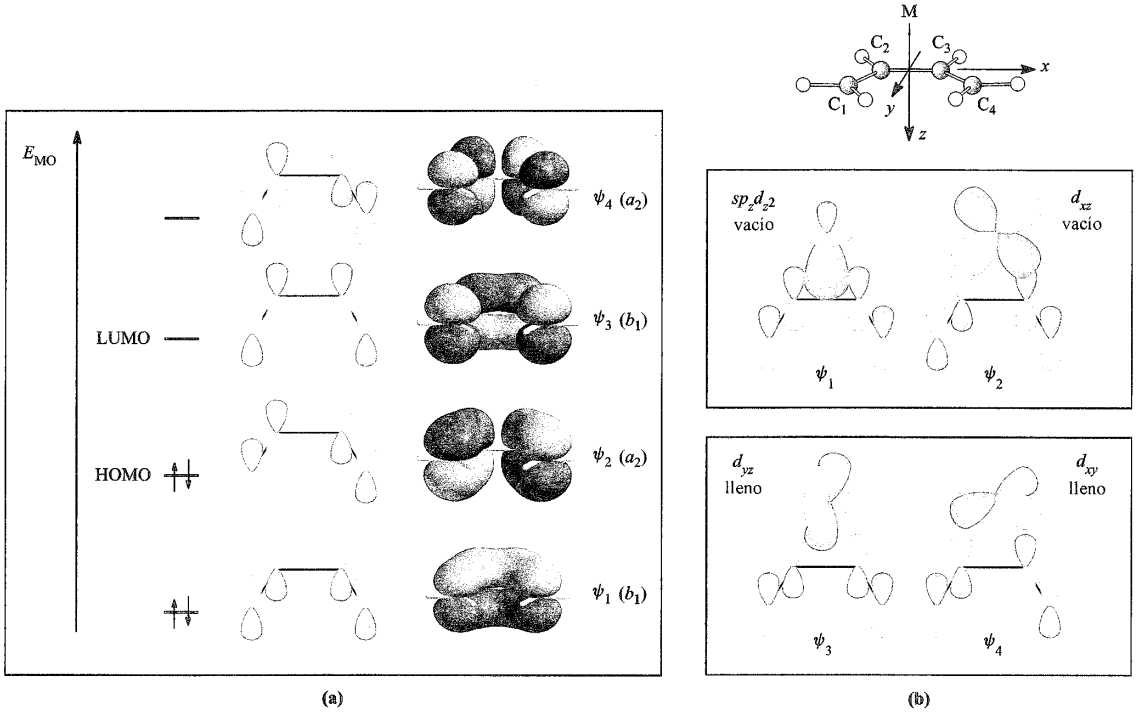
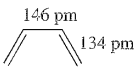


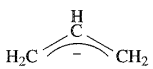
Fig. 23.7 (a) Los cuatro OM π del 1,3-butadieno (la escala de energía es arbitraria); los indicadores de simetría se aplican al 1,3-butadieno C_{2v} con los átomos de C y H situados en el plano *yz*. Estos indicadores de simetría no son aplicables al ligando en un complejo con otra simetría. (b) Definición de los ejes para un complejo metal-1,3-butadieno y combinaciones de orbitales del metal y el ligando que conducen a transferencia de carga del 1,3-dieno al metal (diagrama superior) y del metal al 1,3-dieno (diagrama inferior).

jos incluyen $Fe(CO)_3(\eta^4\text{-}C_4H_6)$, en el cual los tres enlaces C–C en el dieno coordinado son 145 pm y $Mo(\eta^3\text{-}C_3H_5)(\eta^4\text{-}C_4H_6)(\eta^5\text{-}C_5H_5)$ (Figura 23.6b y c), en el cual el ligando butadieno tiene longitudes de enlace C–C de 142 (C_1–C_2), 138 (C_2–C_3) y 141 pm (C_3–C_4). Al igual que para la coordinación a alquenos, se pueden dibujar dos estructuras de resonancia límite (**23.23**) para un complejo† 1,3-butadieno (u otro 1,3-dieno).



(23.22)

(23.23)



(23.24)

El ligando alilo, $[C_3H_5]^-$ (**23.24**), se coordina en un modo η^3 utilizando los dos OM π ocupados (enlazante y no enlazante) como dadores y el OM π^* como aceptor (Figura 23.8). El alilo puede considerarse también como $[C_3H_5]^{\cdot}$ (*véase* más adelante). Pueden desarrollarse esquemas similares para ciclobutadieno ($\eta^4\text{-}C_4H_4$), ciclopentadienilo ($\eta^5\text{-}C_5H_5$, *véase*), benceno ($\eta^6\text{-}C_6H_6$) y ligandos relacionados como veremos más adelante en este capítulo.

En disolución, los complejos con ligandos orgánicos con enlace π son a menudo fluxionales, siendo la rotación del ligando un proceso dinámico común (*véase* , y). Para estudiar dicho fenómeno se utiliza la espectroscopía de RMN de temperatura variable.

Dinitrógeno

Las moléculas N_2 y CO son isoelectrónicas y la descripción del enlace de la Figura 23.1 puede aplicarse cualitativamente a complejos de N_2 (*véase*), aunque hay que recordar que los OM del N_2 tienen idéntica contribución de los orbitales atómicos de cada átomo. Los complejos de N_2 no son tan estables como los de CO y se conocen muchos menos ejemplos. Las unidades M–N≡N terminales son lineales (como un M–C≡O terminal), pero los ligandos N_2 puente no son análogos a los grupos CO puente (*véase* y discusión).

† Para una discusión crítica de las longitudes de enlace en complejos $Mn(\eta^4\text{-}C_4H_6)_2(CO)$ y relacionados, *véase*: G. J. Reiß and S. Konietzny (2002) *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, p. 892.

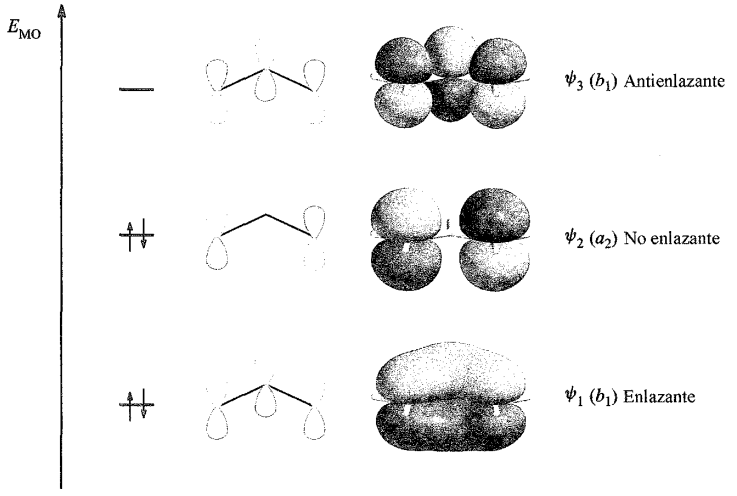


Fig. 23.8 Los tres OM π del anión alilo, $[C_3H_5]^-$ (la escala de energía es arbitraria); los indicadores de simetría se aplican al alilo C_{2v} con los átomos de C y H situados en el plano *yz*. Estos indicadores de simetría no son aplicables al ligando en un complejo con otra simetría.

Dihidrógeno

Ya se han mencionado los complejos dihidrógeno de Re (por ejemplo, **22.30**) señalando la presencia de un enlace H–H «estirado». Otros ejemplos incluyen $W(CO)_3(\eta^2\text{-}H_2)(P^iPr_3)$ y $[OsH(\eta^2\text{-}H_2)\{P(OEt)_3\}_4]^+$. La molécula de H_2 solo tiene disponible un OM σ (orbital dador de electrones) y un OM σ^* (aceptor). Las dos interacciones metal-ligando mostradas en la Figura 23.9 debilitan el enlace H–H y la coordinación lleva fácilmente a la ruptura de H–H (*véase* [illegible]).

23.3 Regla de los 18 electrones

En la Sección 20.4 aplicamos la teoría de orbitales moleculares a complejos octaédricos con ligandos aceptores π y dimos razones para el hecho de que *los complejos organometálicos de bajo estado de oxidación suelen cumplir la regla de los* 18 *electrones*. Esta regla se rompe con frecuencia para los primeros y los últimos metales del bloque *d*, como muestran los ejemplos que veremos más adelante en este capítulo: los complejos de 16 elec-

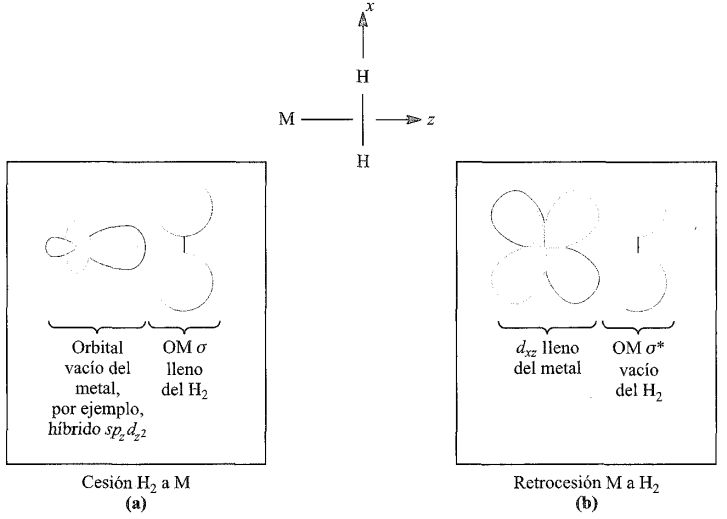
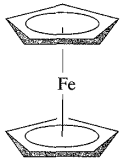


Fig. 23.9 Componentes del enlace metal-dihidrógeno: (a) cesión H_2 a M utilizando el OM enlazante σ del H_2 y (b) retrocesión M a H_2 al OM σ^* del H_2. El conjunto de ejes se define en la parte superior del diagrama.

trones son normales, por ejemplo, para Rh(I), Ir(I), Pd(0) y Pt(0). La mayoría de los compuestos organometálicos con metales del centro del bloque *d* cumple la regla de los 18 electrones y su aplicación es útil, por ejemplo, para comprobar estructuras propuestas. A efectos de recuento de electrones, conviene tratar todos los ligandos como entidades *neutras* ya que eso evita la necesidad de asignar un estado de oxidación al centro metálico. No obstante, no debe perderse de vista el hecho de que esto es un *formalismo*. Por ejemplo, en la síntesis de derivados de ciclopentadienilo un precursor habitual es la sal $Na^+[Cp]^-$. El ferroceno, Cp_2Fe, puede formularse como un compuesto de Fe(II) que contiene ligandos $[Cp]^-$, pero para el recuento de electrones es conveniente considerar la combinación de un centro de Fe(0) (grupo 8, 8 electrones de valencia) y dos ligandos $Cp^{\cdot}$ neutros (dador de 5 electrones), dando un complejo de 18 electrones (**23.25**). Por supuesto, se obtiene el mismo resultado si se asigna un estado de oxidación formal de +2 al metal: Fe(II) (6 electrones de valencia) y dos ligandos Cp^- (dador de 6 electrones). Sin embargo, en este libro siempre haremos el recuento de electrones de valencia en términos de un centro metálico con estado de oxidación cero.



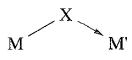
Recuento de electrones:

Fe(0) = 8 electrones de valencia
2 $Cp^{\cdot}$ = 2 × 5 electrones de valencia
Total = 18 electrones

(23.25)

El número de electrones de valencia para un centro metálico con estado de oxidación cero es igual al número del grupo (por ejemplo, Cr, 6; Fe, 8; Rh, 9); algunos ligandos† comunes ceden el siguiente número de electrones de valencia:

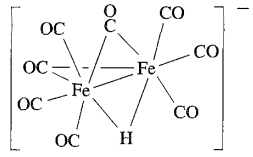
- dador de 1 electrón: $H^{\cdot}$ (en cualquier modo de enlace) y $Cl^{\cdot}$, $Br^{\cdot}$, $I^{\cdot}$, $R^{\cdot}$ terminal (por ejemplo, R = alquilo o Ph) o $RO^{\cdot}$;
- dador de 2 electrones: CO, PR_3, $P(OR)_3$, $R_2C{=}CR_2$ (η^2-alqueno), R_2C: (carbeno);
- dador de 3 electrones: η^3-$C_3H_5^{\cdot}$ (radical alilo), RC (carbino), μ-$Cl^{\cdot}$, μ-$Br^{\cdot}$, μ-$I^{\cdot}$, μ-$R_2P^{\cdot}$;
- dador de 4 electrones: η^4-dieno (por ejemplo, **23.22**), η^4-C_4R_4 (ciclobutadienos);
- dador de 5 electrones: η^5-$C_5H_5^{\cdot}$ (como en **23.25**), μ_3-$Cl^{\cdot}$, μ_3-$Br^{\cdot}$, μ_3-$I^{\cdot}$, μ_3-$RP^{\cdot}$;
- dador de 6 electrones: η^6-C_6H_6 (y otros η^6-arenos, por ejemplo η^6-C_6H_5Me);
- dador de 1 o 3 electrones: NO (*véase* la discusión al final de la).



(23.26)

† Notación para ligandos puente: *véase* .

El recuento de electrones proporcionados por ligandos puente, enlaces metal-metal y cargas netas requiere tener cuidado. Al formar puente entre dos centros metálicos, un ligando $X^{\cdot}$ (X = Cl, Br, I) o $R_2P^{\cdot}$ utiliza el electrón desapareado y un par solitario para dar una interacción representada formalmente por la estructura **23.26**, es decir, un electrón es cedido a M y dos a M'. En una especie con puente doble como $(CO)_2Rh(\mu\text{-}Cl)_2Rh(CO)_2$, los átomos μ-Cl son equivalentes como lo son los átomos de Rh y los dos puentes Cl juntos contribuyen con tres electrones a cada Rh. Un puente $H^{\cdot}$ proporciona solo un electrón *en total* compartido entre los átomos metálicos con los que forma puente, por ejemplo en $[HFe_2(CO)_8]^-$ (**23.27**). El ejemplo **23.27** también pone de manifiesto que la formación de un enlace sencillo M–M proporciona un electrón extra a cada átomo M; un doble enlace M=M contribuye con dos electrones a cada metal.



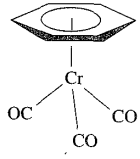
(23.27)

Recuento de electrones:

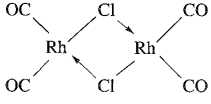
Fe(0) = 8 electrones
3 CO terminal = 3 × 2 electrones
2 μ-CO = 2 × 1 electrón por Fe
Enlace Fe–Fe = 1 electrón por Fe
H = $^1/_2$ electrón por Fe
1– carga = $^1/_2$ electrón por Fe
Total = 18 electrones por Fe

Ejemplo resuelto 23.1 Regla de los 18 electrones

Confirmar que el centro de Cr en $[(\eta^6\text{-}C_6H_6)Cr(CO)_3]$ cumple la regla de los 18 electrones, pero Rh en $[(CO)_2Rh(\mu\text{-}Cl)_2Rh(CO)_2]$, no.



Cr(0) (grupo 6) contribuye con 6 electrones
η^6-C_6H_6 contribuye con 6 electrones
3 CO contribuyen con 3 × 2 = 6 electrones
Total = 18 electrones



Rh(0) (grupo 9) contribuye con 9 electrones
μ-Cl contribuye con 3 electrones (1 a un Rh y 2 al otro Rh)
2 CO contribuyen con 2 × 2 = 4 electrones
Total por Rh = 16 electrones

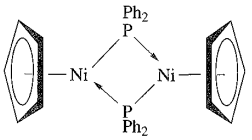
Ejercicios de autoevaluación

1. Confirmar que los centros de Fe en $H_2Fe(CO)_4$ y $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2]^-$ cumplen la regla de los 18 electrones.
2. Demostrar que $Fe(CO)_4(\eta^2\text{-}C_2H_4)$, $HMn(CO)_3(PPh_3)_2$ y $[(\eta^6\text{-}C_6H_5Br)Mn(CO)_3]^+$ contienen centros metálicos de 18 electrones.
3. Demostrar que $[Rh(PMe_3)_4]^+$ contiene un centro metálico de 16 electrones. Comentar si es de esperar que incumpla la regla de los 18 electrones.

Ejemplo resuelto 23.2 Regla de los 18 electrones: enlace metal-metal

El enlace metal-metal en especies multinucleares no siempre está claro. *Basándose únicamente en la regla de los 18 electrones*, sugerir si podría esperarse que $(\eta^5\text{-Cp})\text{Ni}(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})$ tuviera un enlace metal-metal.

La fórmula resulta instructiva para dibujar una estructura, excepto en lo que se refiere al enlace M–M. Así, podemos dibujar como estructura inicial:



Ahora, se hace el recuento de electrones de valencia alrededor de cada centro metálico: Ni(0) (grupo 10) contribuye con 10 electrones; η^5-Cp$^-$ da 5 electrones. Dos μ-PPh_2 contribuyen con 6 electrones, 3 por Ni.

Total por Ni = 18 electrones.

Conclusión: cada átomo de Ni cumple la regla de los 18 electrones y no se necesita ningún enlace Ni–Ni.

Hay que señalar que en todos estos ejemplos la predicción sobre la presencia o no del enlace M–M *supone* que se cumple la regla de los 18 electrones. Los ligandos puente desempeñan con frecuencia un papel muy importante en el mantenimiento de un esqueleto dimetal.

Ejercicios de autoevaluación

1. Demostrar que se espera un enlace sencillo M–M en $M_2(CO)_{10}$ (M = Mn, Tc, Re) basándose en la regla de los 18 electrones. [*Pista*: *véase* Figura 23.10b]
2. La presencia de un enlace Fe–Fe en el compuesto $(\eta^5\text{-Cp})(CO)\text{Fe}(\mu\text{-CO})_2\text{Fe}(CO)(\eta^5\text{-Cp})$ ha sido un tema controvertido. *Basándose únicamente en la regla de los 18 electrones*, demostrar que se espera un enlace Fe–Fe. ¿De qué depende esta conclusión? ¿Son infalibles las suposiciones hechas?

23.4 Carbonilos metálicos: síntesis, propiedades físicas y estructura

La Tabla 23.3 recoge muchos de los compuestos carbonilo de metales del bloque *d*, estables, neutros, que contienen $\leqslant$6 áto-

Tabla 23.3 Carbonilos metálicos neutros de baja nuclearidad ($\leqslant M_6$) de los metales del bloque *d* (desc. = descompone).

Número de grupo	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Metales de la primera fila	$V(CO)_6$ Sólido azul oscuro; paramagnético; desc. 343 K	$Cr(CO)_6$ Sólido blanco; sublima *a vacío* desc. 403 K	$Mn_2(CO)_{10}$ Sólido amarillo; pf 427 K	$Fe(CO)_5$ Líquido amarillo pf 253 K; pe 376 K $Fe_2(CO)_9$ Cristales dorados pf 373 K (desc.) $Fe_3(CO)_{12}$ Sólido verde oscuro; desc. 413 K	$Co_2(CO)_8$ Sólido rojo-naranja sensible al aire pf 324 K $Co_4(CO)_{12}$ Sólido negro sensible al aire $Co_6(CO)_{16}$ Sólido negro; descompone lentamente en el aire	$Ni(CO)_4$ Líquido volátil incoloro; vapor muy tóxico; pe 316 K
Metales de la segunda fila		$Mo(CO)_6$ Sólido blanco; sublima *a vacío*	$Tc_2(CO)_{10}$ Sólido blanco; descompone lentamente en el aire; pf 433 K	$Ru(CO)_5$ Líquido incoloro; pf 251 K; descompone en el aire a 298 K a $Ru_3(CO)_{12}$ + CO $Ru_3(CO)_{12}$ Sólido naranja; pf 427 K; sublima *a vacío*	$Rh_4(CO)_{12}$ Sólido rojo desc. >403 K a $Rh_6(CO)_{16}$ $Rh_6(CO)_{16}$ Sólido negro; desc. >573 K	
Metales de la tercera fila		$W(CO)_6$ Sólido blanco; sublima *a vacío*	$Re_2(CO)_{10}$ Sólido blanco; pf 450 K	$Os(CO)_5$ Líquido amarillo pf 275 K $Os_3(CO)_{12}$ Sólido amarillo pf 497 K	$Ir_4(CO)_{12}$ Solido amarillo ligeramente sensible al aire; pf 443 K $Ir_6(CO)_{16}$ Sólido rojo	

APLICACIONES

Cuadro 23.1 Fabricación de hierro en polvo a partir de $Fe(CO)_5$

Para su aplicación en núcleos magnéticos para componentes electrónicos, el polvo de hierro se fabrica por descomposición térmica de $Fe(CO)_5$:

$$Fe(CO)_5(g) \rightarrow Fe(s) + 5CO(g)$$

La descomposición a escala comercial tiene lugar en recipientes especiales calentados externamente, en los cuales las partículas de Fe actúan como centros de nucleación. Al descomponerse el $Fe(CO)_5$, el Fe se deposita en esas partículas haciendo que crezcan (hasta 8 μm de diámetro). Los procesos de fabricación deben controlar el tamaño de partícula (por ejemplo, controlando la concentración del $Fe(CO)_5$ en el reactor) y el contenido en C, N y O de las partículas (C y O se originan en la descomposición del CO, mientras que N viene del NH_3 añadido para reducir el C y el O).

mos metálicos. Se han obtenido una serie de carbonilos inestables por *aislamiento en matriz:* acción de CO sobre átomos metálicos en una matriz de gas noble a temperaturas muy bajas o fotolisis de carbonilos metálicos estables en condiciones similares. Entre las especies preparadas de esta manera, se encuentran: $Ti(CO)_6$, $Pd(CO)_4$, $Pt(CO)_4$, $Cu_2(CO)_6$, $Ag_2(CO)_6$, $Cr(CO)_4$, $Mn(CO)_5$, $Fe(CO)_4$, $Fe(CO)_3$ y $Ni(CO)_3$ (los cinco últimos fragmentos se forman en la descomposición de carbonilos estables). En lo que queda de esta sección, estudiaremos compuestos aislables a temperaturas ordinarias.

Síntesis y propiedades físicas

Los carbonilos $Ni(CO)_4$ y $Fe(CO)_5$ (ambos muy tóxicos) son los únicos obtenidos normalmente por acción de CO sobre el metal finamente dividido. La formación de $Ni(CO)_4$ (Ecuación 21.4) ocurre a 298 K y 1 bar de presión, pero el $Fe(CO)_5$ se prepara a 200 bar de CO a 420-520 K. La mayor parte de los demás carbonilos metálicos sencillos se preparan por *carbonilación reductiva*, es decir, la acción de CO y un agente reductor (que puede ser un exceso de CO) sobre un óxido, haluro u otro compuesto metálico (por ejemplo, Reacciones 23.3-23.10). Los rendimientos con frecuencia no son buenos y no se ha intentado escribir reacciones estequiométricas; para la preparación de $[Tc(H_2O)_3(CO)_3]^+$, *véase*

$$VCl_3 + Na + CO \xrightarrow[\text{en diglime}]{420\text{ K, }150\text{ bar}} [Na(diglime)_2][V(CO)_6] \xrightarrow{HCl,\ Et_2O} V(CO)_6 \qquad (23.3)$$

$$CrCl_3 + CO + Li[AlH_4] \xrightarrow[\text{en } Et_2O]{390\text{ K, }70\text{ bar}} Cr(CO)_6 + LiCl + AlCl_3 \qquad (23.4)$$

$$MoCl_5 + CO + AlEt_3 \xrightarrow{373\text{ K, }200\text{ bar}} Mo(CO)_6 + AlCl_3 \qquad (23.5)$$

$$WCl_6 + Fe(CO)_5 \xrightarrow{373\text{ K}} W(CO)_6 + FeCl_2 \qquad (23.6)$$

$$OsO_4 + CO \xrightarrow{520\text{ K, }350\text{ bar}} Os(CO)_5 + CO_2 \qquad (23.7)$$

$$Co(O_2CMe)_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow[\text{en anhídrido acético}]{CO/H_2\ (4:1),\ 200\text{ bar, }430\text{ K}} Co_2(CO)_8 \qquad (23.8)$$

$$RuCl_3 \cdot xH_2O + CO \xrightarrow[\text{en MeOH}]{400\text{ K, }50\text{ bar}} Ru_3(CO)_{12} \qquad (23.9)$$

$$OsO_4 + CO \xrightarrow[\text{en MeOH}]{400\text{ K, }\leq 200\text{ bar}} Os_3(CO)_{12} \qquad (23.10)$$

El nonacarbonildihierro, $Fe_2(CO)_9$, se prepara normalmente por fotólisis de $Fe(CO)_5$ (Ecuación 23.11), mientras que $Fe_3(CO)_{12}$ se obtiene por varios métodos, por ejemplo oxidación de $[HFe(CO)_4]^-$ con MnO_2.

$$2Fe(CO)_5 \xrightarrow{h\nu} Fe_2(CO)_9 + CO \qquad (23.11)$$

Algunos carbonilos metálicos que incluyen $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W), $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$, $Fe_3(CO)_{12}$, $Ru_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$ y $Co_2(CO)_8$ están disponibles comercialmente. Todos los carbonilos son termodinámicamente inestables con respecto a la oxidación en el aire, pero la velocidad de oxidación varía: $Co_2(CO)_8$ reacciona en condiciones ambiente, $Fe(CO)_5$ y $Ni(CO)_4$ se oxidan también fácilmente (sus vapores forman mezclas explosivas con el aire), pero $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) no se oxidan a no ser que se calienten. La Tabla 23.3 recoge algunas propiedades físicas de algunos de los carbonilos metálicos más comunes. Obsérvese la importancia creciente del enlace M–M al bajar en los grupos 8 y 9: por ejemplo, mientras que $Co_2(CO)_8$ es estable, $Rh_2(CO)_8$ es inestable con respecto a $Rh_4(CO)_{12}$. Este último puede formarse también por la Reacción 23.12 y, por encima de 400 K, se descompone a $Rh_6(CO)_{16}$. Las Reacciones 23.13 y 23.14 son rutas a $Ir_4(CO)_{12}$ e $Ir_6(CO)_{16}$.

$$(CO)_2Rh(\mu\text{-}Cl)_2Rh(CO)_2 \xrightarrow[\text{en hexano, } NaHCO_3]{CO,\ 1\text{ bar, }298\text{ K}} Rh_4(CO)_{12} \qquad (23.12)$$

$$Na_3[IrCl_6 \xrightarrow[2.\ \text{base}]{1.\ CO,\ 1\text{ bar, en MeOH a reflujo}} Ir_4(CO)_{12} \qquad (23.13)$$

$$[Et_4N]_2[Ir_6(CO)_{15}] \xrightarrow{CF_3SO_3H\text{ en CO}} Ir_6(CO)_{16} \qquad (23.14)$$

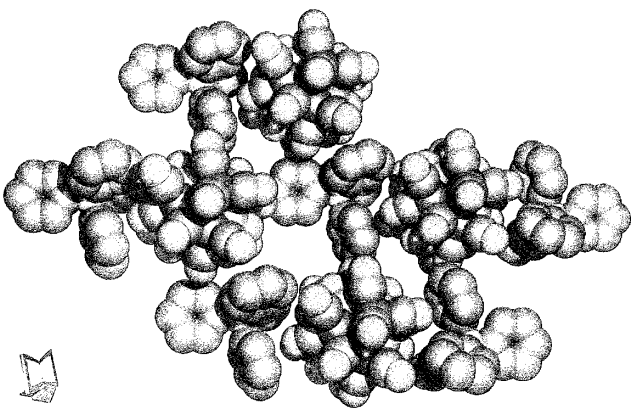
Los *clústers* metal carbonilo que contienen cuatro o más átomos metálicos se preparan por diversos métodos; el osmio en particular forma una serie de compuestos binarios y la pirolisis del $Os_3(CO)_{12}$ da una mezcla de productos (Ecuación 23.15) que pueden separarse por cromatografía.

$$Os_3(CO)_{12} \xrightarrow{483\text{ K}} Os_5(CO)_{16} + Os_6(CO)_{18} + Os_7(CO)_{21} + Os_8(CO)_{23} \qquad (23.15)$$

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 23.2 Cationes grandes para aniones grandes: 2

Los aniones clúster metálicos se estabilizan por lo general en sales que contienen cationes grandes; normalmente se eligen $[Ph_4P]^+$, $[Ph_4As]^+$, $[^nBu_4N]^+$ y $[(Ph_3P)_2N]^+$. Es importante la compatibilidad entre el tamaño del catión y del anión. La figura siguiente muestra parte del diagrama de empaquetamiento para la sal $[Ph_4P][Ir_8(CO)_{22}]$; los iones se muestran en forma de espacio lleno y los átomos de H de los anillos Ph se omiten por claridad. El diagrama pone de manifiesto lo bien que los cationes grandes se empaquetan con los aniones clúster, lo que resulta esencial para la estabilización y cristalización de dichas sales.



Código de colores: Ir, azul; C, gris; O, rojo; P, naranja. [Datos de: F. Demartin *et al.* (1981) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 528]

Véase también: **Cuadro 10.5**–Cationes grandes para aniones grandes: 1.

Los aniones de carbonilos metálicos pueden obtenerse por reducción, por ejemplo Reacciones 23.16-23.21; dímeros tales como $Mn_2(CO)_{10}$ y $Co_2(CO)_8$ experimentan una ruptura sencilla del enlace M-M, pero en otros casos la reducción va acompañada por un aumento en la nuclearidad del metal. En las Reacciones 23.16 y 23.21, el $Na[C_{10}H_8]$ (naftaluro de sodio) se prepara a partir de Na y naftaleno; tanto $Na[C_{10}H_8]$ como $K[C_{10}H_8]$ son reductores fuertes.

$$Fe(CO)_5 \xrightarrow{Na[C_{10}H_8]} Na_2[Fe(CO)_4] \qquad (23.16)$$

$$Mn_2(CO)_{10} + 2Na \rightarrow 2Na[Mn(CO)_5] \qquad (23.17)$$

$$Co_2(CO)_8 + 2Na \rightarrow 2Na[Co(CO)_4] \qquad (23.18)$$

$$Ru_3(CO)_{12} \xrightarrow{Na,\ THF,\ \Delta} [Ru_6(CO)_{18}]^{2-} \qquad (23.19)$$

$$Os_3(CO)_{12} \xrightarrow{Na,\ diglime,\ \Delta} [Os_6(CO)_{18}]^{2-} \qquad (23.20)$$

$$Ni(CO)_4 \xrightarrow{Na[C_{10}H_8]} [Ni_5(CO)_{12}]^{2-} + [Ni_6(CO)_{12}]^{2-} \qquad (23.21)$$

La sal $Na_2[Fe(CO)_4]$ (Ecuación 23.16) es el *reactivo de Collman* que tiene numerosas aplicaciones sintéticas; es muy sensible al aire y es mejor prepararlo *in situ*. En las Reacciones 23.19-23.21, las sales de Na^+ son los productos iniciales, pero los aniones clústers grandes se aíslan como sales de cationes grandes, tales como $[(Ph_3P)_2N]^+$, $[Ph_4P]^+$ o $[Ph_4As]^+$ (*véase*).

El uso de medios superácidos ha sido fundamental para el desarrollo de métodos sintéticos para sales aislables de cationes metal carbonilo. Dos ejemplos son $[Os(CO)_6]^{2+}$ y $[Ir(CO)_6]^{3+}$ (Ecuaciones 22.78 y 22.102), ambos aislados como las sales de $[Sb_2F_{11}]^-$. Las dos síntesis suponen la reducción de fluoruros metálicos de estado de oxidación elevado (OsF_6 e IrF_6, respectivamente) y se utiliza una estrategia similar para preparar $[Pt(CO)_4]^{2+}$ (Ecuación 23.22). Por el contrario, $[Co(CO)_5]^+$ se prepara por oxidación de $Co_2(CO)_8$ (Ecuación 23.23); el agente oxidante es probablemente $[H_2F]^+$.

$$PtF_6 + 6CO + 4SbF_5 \xrightarrow[\text{en } SbF_5 \text{ líquido}]{\text{298-323 K, 1 bar CO}} [Pt(CO)_4][Sb_2F_{11}]_2 + 2COF_2 \qquad (23.22)$$

$$Co_2(CO)_8 + 2(CF_3)_3BCO + 2HF \xrightarrow[\text{en HF líquido}]{\text{298 K, 2 bar CO}} 2[Co(CO)_5][(CF_3)_3BF] + H_2 \qquad (23.23)$$

Estructuras

Los carbonilos metálicos mononucleares poseen las siguientes estructuras (las distancias de enlace son para el estado sólido)[†]:

[†] Los datos de difracción de electrones para $Fe(CO)_5$ gaseoso son $Fe–C_{axial}$ = 181 pm y $Fe–C_{ec}$ = 184 pm, *véase*: B. W. McClelland, A. G. Robiette, L. Hedberg and K. Hedberg (2001) *Inorganic Chemistry*, vol. 40, p. 1358.

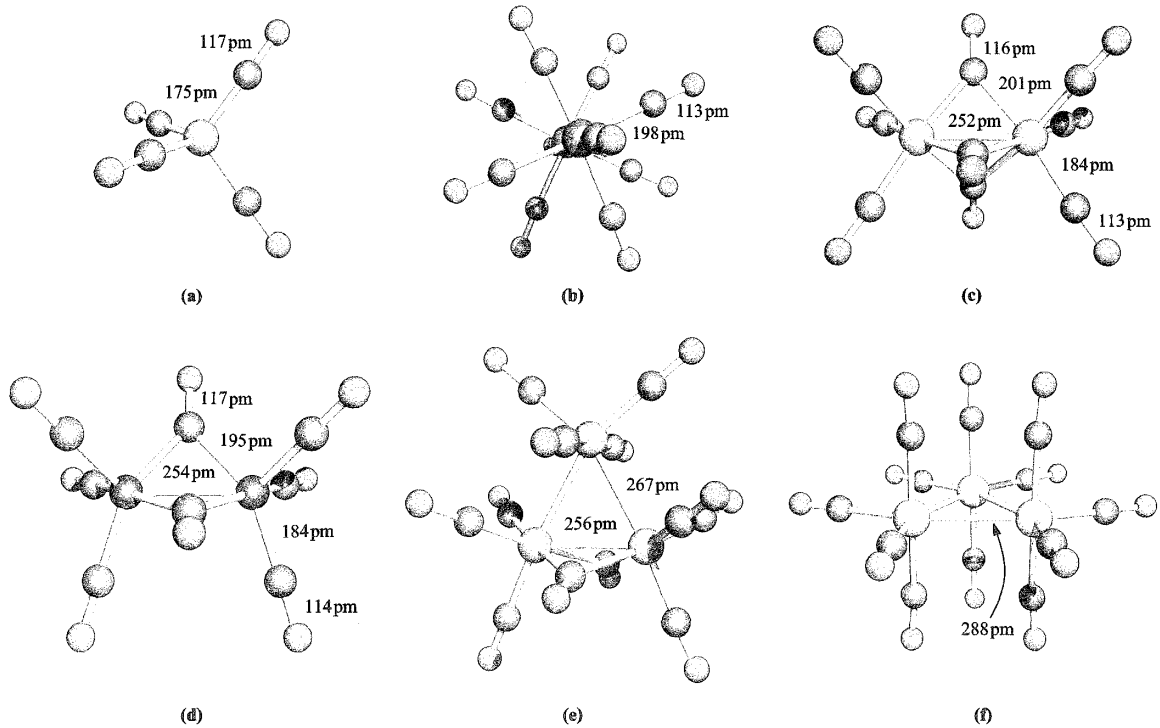


Fig. 23.10 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $[Fe(CO)_4]^{2-}$ en la sal de K^+ [R. G. Teller *et al.* (1977) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, p. 1104], (b) $Re_2(CO)_{10}$ que muestra la configuración alternada, adoptada también por $Mn_2(CO)_{10}$ y $Tc_2(CO)_{10}$ [M. R. Churchill *et al.* (1981) *Inorg. Chem.*, vol. 20, p. 1609], (c) $Fe_2(CO)_9$ [F. A. Cotton *et al.* (1974) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 800], (d) $Co_2(CO)_8$ [P. C. Leung *et al.* (1983) *Acta Crystallogr., Sect. B*, vol. 39, p. 535], (e) $Fe_3(CO)_{12}$ [D. Braga *et al.* (1994) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 2911] y (f) $Os_3(CO)_{12}$ que es isoestructural de $Ru_3(CO)_{12}$ [M. R. Churchill *et al.* (1977) *Inorg. Chem.*, vol. 16, p. 878]. Código de colores: Fe, verde; Re, marrón; Co, azul; Os, amarillo; C, gris; O, rojo.

- lineal: $[Au(CO)_2]^+$ (Au–C = 197 pm);
- plano cuadrada: $[Rh(CO)_4]^+$ (Rh–C = 195 pm), $[Pd(CO)_4]^{2+}$ (Pd–C = 199 pm), $[Pt(CO)_4]^{2+}$ (Pd–C = 198 pm);
- tetraédrica: $Ni(CO)_4$ (Ni–C = 182 pm), $[Cu(CO)_4]^+$ (Cu–C = 196 pm), $[Co(CO)_4]^-$ (Co–C = 175 pm), $[Fe(CO)_4]^{2-}$ (Figura 23.10a);
- bipiramidal trigonal: $Fe(CO)_5$ ($Fe–C_{axial}$ = 181 pm, $Fe–C_{ec}$ = 180 pm), $[Co(CO)_5]^+$ ($Co–C_{axial}$ = 183 pm, $Co–C_{ec}$ = 185 pm), $[Mn(CO)_5]^-$ en la mayoría de las sales ($Mn–C_{axial}$ = 182 pm, $Mn–C_{ec}$ = 180 pm);
- piramidal de base cuadrada: $[Mn(CO)_5]^-$ en la sal de $[Ph_4P]^+$ ($Mn–C_{apical}$ = 179 pm, $Mn–C_{basal}$ = 181 pm);
- octaédrica: $V(CO)_6$ (V–C = 200 pm), $Cr(CO)_6$ (Cr–C = 192 pm), $Mo(CO)_6$ (Mo–C = 206pm), $W(CO)_6$ (W–C = 207 pm), $[Fe(CO)_6]^{2+}$ (Fe–C = 191 pm), $[Os(CO)_6]^{2+}$ (Os–C = 203 pm), $[Ir(CO)_6]^{3+}$ (Ir–C = 203 pm).

A excepción de $V(CO)_6$, todos cumplen la regla de los 18 electrones. El recuento de 17 electrones para $V(CO)_6$ sugiere la posibilidad de dimerización a «$V_2(CO)_{12}$» con un enlace V–V, pero esto no está favorecido estéricamente. Un carbonilo mononuclear de Mn sería, como $V(CO)_6$, un radical pero en este caso tiene lugar la dimerización y el carbonilo binario neutro de menor nuclearidad del Mn es $Mn_2(CO)_{10}$. Se produce una situación análoga en el cobalto: «$Co(CO)_4$» es una especie de 17 electrones y el carbonilo binario de menor nuclearidad es $Co_2(CO)_8$. Los dímeros del grupo 7 $Mn_2(CO)_{10}$, $Tc_2(CO)_{10}$ y $Re_2(CO)_{10}$ son isoestructurales y tienen una disposición alternada de los carbonilos (Figura 23.10b); el enlace M–M no tiene puente y es más del doble de largo (Mn–Mn = 290 pm, Tc–Tc = 303 pm, Re–Re = 304 pm) que el radio metálico (*véanse* y). En $Fe_2(CO)_9$ (Figura 23.10c), tres ligandos CO forman puente entre los centros de Fe; todos los átomos de Fe cumplen la regla de los 18 electrones si hay un enlace Fe–Fe y esto concuerda con el diamagnetismo observado en el complejo. Aún así, se han llevado a cabo muchos estudios teóricos para investigar la presencia (o no) de enlace Fe–Fe en el $Fe_2(CO)_9$. La Figura 23.10d muestra la estructura en *estado sólido* de $Co_2(CO)_8$. Cuando se disuelve $Co_2(CO)_8$ sólido en hexano, el espectro IR cambia; el espectro del sólido contiene bandas que se asignan a ligandos CO terminales *y* puente, pero en hexano solo se ven las absorciones debidas a carbonilos terminales. Esto se explica por

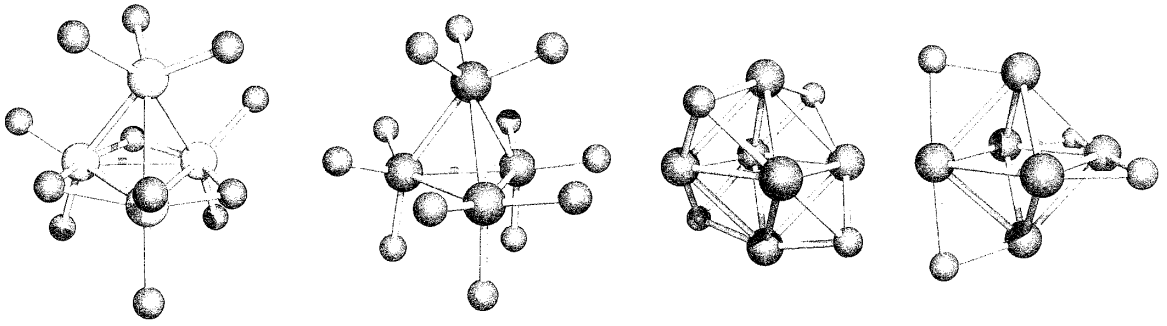
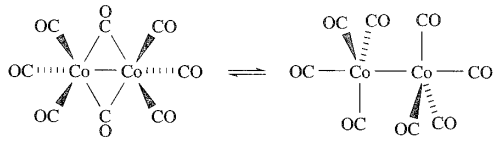


Fig. 23.11 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $Rh_4(CO)_{12}$ que es isoestructural de $Co_4(CO)_{12}$ [C. H. Wei (1969) *Inorg. Chem.*, vol. 8, p. 2384], (b) $Ir_4(CO)_{12}$ [M. R. Churchill *et al.* (1978) *Inorg. Chem.*, vol. 17, p. 3528], (c) el isómero rojo de $Ir_6(CO)_{16}$ y (d) el isómero negro de $Ir_6(CO)_{16}$ [L. Garlaschelli *et al.* (1984) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, p. 6664]. En (a) y (b) los átomos de O se han omitido por claridad. En (c) y (d) los CO terminales y los átomos de O de los ligandos CO puente se han omitido; cada Ir tiene dos CO_{term}. Código de colores: Rh, amarillo; Ir, rojo; C, gris.

el equilibrio del esquema **23.28** y los datos de espectroscopía ^{13}C- RMN en estado sólido demuestran que el intercambio CO terminal-puente ocurre incluso en $Co_2(CO)_8$ *sólido*.



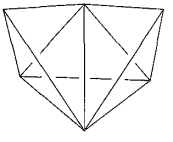
(23.28)

Ejercicios de autoevaluación

1. Confirmar que cada centro de Tc en $Tc_2(CO)_{10}$ cumple la regla de los 18 electrones.
2. Confirmar que en *cada* isómero del $Co_2(CO)_8$ mostrado en el diagrama 23.28, todos los centros de Co cumplen la regla de los 18 electrones.
3. ¿Permite la regla de los 18 electrones asignar la estructura mostrada en la Figura 23.10c al $Fe_2(CO)_9$ en preferencia a una estructura del tipo $(CO)_4Fe(\mu\text{-}CO)Fe(CO)_4$?

Todos los metales del grupo 8 forman un carbonilo binario trinuclear $M_3(CO)_{12}$ que contiene un esqueleto triangular de átomos metálicos. Sin embargo, la disposición de los ligandos CO en $Fe_3(CO)_{12}$ (Figura 23.10e) es diferente a la de $Ru_3(CO)_{12}$ y $Os_3(CO)_{12}$ (Figura 23.10f). Este último contiene triángulos M_3 equiláteros y cuatro CO terminales por metal, mientras que en estado sólido $Fe_3(CO)_{12}$ contiene un triángulo Fe_3 isósceles en el que un lado Fe–Fe (el más corto) está formando puente con dos ligandos CO. Cada átomo M en $Fe_3(CO)_{12}$, $Ru_3(CO)_{12}$ y $Os_3(CO)_{12}$ cumple la regla de los 18 electrones. El espectro ^{13}C-RMN en disolución de $Fe_3(CO)_{12}$ presenta una resonancia incluso a una temperatura de 123 K, lo que demuestra que la molécula es fluxional. El proceso puede describirse como un intercambio de ligandos CO terminal y puente o considerando la inclinación de la unidad Fe_3 en una capa de ligandos CO. Los datos de rayos X recopilados a varias temperaturas muestran que $Fe_3(CO)_{12}$ también experimenta un proceso dinámico en estado sólido. Esto pone de manifiesto que el intercambio CO_{term}-CO_{puente} (CO_{term} = ligando CO terminal) es un proceso de baja energía y éste es uno de los muchos ejemplos de este tipo.

Los carbonilos del grupo 9 $Co_4(CO)_{12}$ y $Rh_4(CO)_{12}$ (Figura 23.11a) son isoestructurales; tres ligandos μ-CO están dispuestos alrededor de los extremos de una cara del tetraedro M_4. En el $Ir_4(CO)_{12}$ todos los ligandos son terminales (Figura 23.11b). Todos los metales del grupo 9 forman un carbonilo hexanuclear, $M_6(CO)_{16}$, en el cual los átomos metálicos forman un clúster octaédrico; en $Co_6(CO)_{16}$, $Rh_6(CO)_{16}$ y el isómero rojo de $Ir_6(CO)_{16}$, cada átomo M tiene dos CO_{term} y hay cuatro μ_3-CO, como se muestra en la Figura 23.11c. Se ha aislado un isómero negro de $Ir_6(CO)_{16}$ y, en estado sólido, tiene 12 CO_{term} y cuatro μ-CO (Figura 23.11d). Otros clústers carbonilo octaédricos son $[Ru_6(CO)_{18}]^{2-}$ y $[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$, pero a diferencia de $Os_6(CO)_{18}$ tiene una estructura tetraédrica con dos topes (**23.29**). Este es un ejemplo de clúster *poliédrico condensado*.



(23.29)

En un *clúster poliédrico condensado*, dos o más jaulas poliédricas se unen compartiendo átomos, aristas o caras.

La síntesis de los clústers metal carbonilo de elevada nuclearidad no puede generalizarse fácilmente,[†] nos vamos a centrar solo en la estructura de especies seleccionadas. Para siete o más átomos metálicos, los clústers metal carbonilo suelen compo-

[†] Para más detalles, *véase* por ejemplo: C. E. Housecroft (1996) *Metal-Metal Bonded Carbonyl Dimers and Clusters*, Oxford University Press, Oxford.

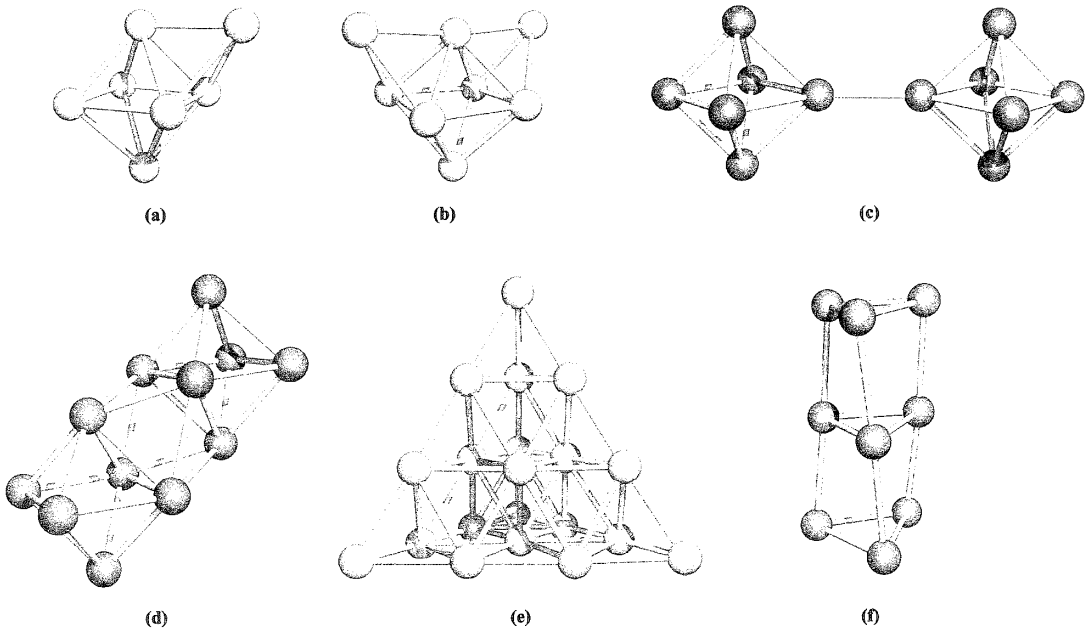


Fig. 23.12 Estructura (difracción de rayos X) de los núcleos metálicos en (a) $Os_7(CO)_{21}$ [C. R. Eady *et al.* (1977) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 385], (b) $[Os_8(CO)_{22}]^{2-}$ en la sal de $[(Ph_3P)_2N]^+$ [P. F. Jackson *et al.* (1980) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 60], (c) $[Rh_{12}(CO)_{30}]^{2-}$ en la sal de $[Me_4N]^+$ [V. G. Albano *et al.* (1969) *J. Organomet. Chem.*, vol. 19, p. 405], (d) $[Ir_{12}(CO)_{26}]^{2-}$ en la sal de $[Ph_4P]^+$ [R. D. Pergola *et al.* (1987) *Inorg. Chem.*, vol. 26, p. 3487], (e) $[Os_{20}(CO)_{40}]^{2-}$ en la sal de $[^nBu_4P]^+$ [L. H. Gade *et al.* (1994) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 521], y (f) $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$ en la sal de $[Ph_4P]^+$ $[PhP]^+$ [J. C. Calabrese *et al.* (1974) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 96, p. 2614]. Código de colores: Os, amarillo; Rh, azul; Ir, rojo; Pt, marrón.

nerse de unidades tetraédricas u octaédricas condensadas (o con menor frecuencia, enlazadas). Los metales del grupo 10 forman una serie de clústers con triángulos apilados, por ejemplo $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$ y $[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}$. La Figura 23.12 muestra los núcleos metálicos de clústers representativos; en $[Os_{20}(CO)_{40}]^{2-}$ los átomos de Os forman una disposición ccp. Algunos carbonilos metálicos poseen una estructura de «balsa», es decir, los átomos metálicos forman disposiciones planas de triángulos que comparten lados, por ejemplo $Os_5(CO)_{18}$ (Figura 23.13).

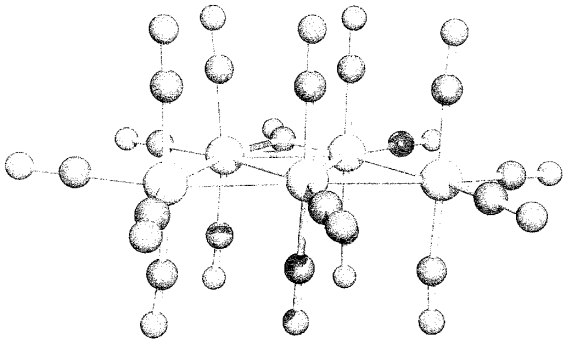


Fig. 23.13 Estructura (difracción de rayos X) de $Os_5(CO)_{18}$, en el cual los átomos de Os forman una «balsa» plana [W. Wang *et al.* (1992), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1737]. Código de colores: Os, amarillo; C, gris; O, rojo.

23.5 Principio isolobal y aplicación de las reglas de Wade

En la Sección 12.11, se introdujeron las *reglas de Wade* para explicar la estructura de los clústers borano. Este método de recuento de electrones puede extenderse a clústers organometálicos sencillos utilizando la *relación isolobal* entre los fragmentos clúster.

Dos fragmentos clúster son *isolobales* si poseen las mismas características de orbitales frontera: la misma simetría, el mismo número de electrones disponibles para el enlace del clúster y *aproximadamente* la misma energía.

La Figura 23.14 muestra los OM frontera (es decir, los que están cercanos y que son el HOMO y el LUMO) de los fragmentos BH y $M(CO)_3$ (M = Fe, Ru, Os) C_{3v}. En el Cuadro 12.9, consideramos la combinación de los orbitales frontera de seis BH para dar los OM enlazantes del clúster en $[B_6H_6]^{2-}$ (proceso que puede extenderse a otros clústers) y ahora vamos a ver por qué BH y algunos fragmentos organometálicos pueden considerarse similares en cuanto al enlace del clúster. Las cuestiones a señalar en la Figura 23.14 son que los fragmentos BH y $M(CO)_3$ C_{3v} tienen tres OM frontera de simetría comparable y que contienen el mismo número de electrones; el orden de los OM no es im-

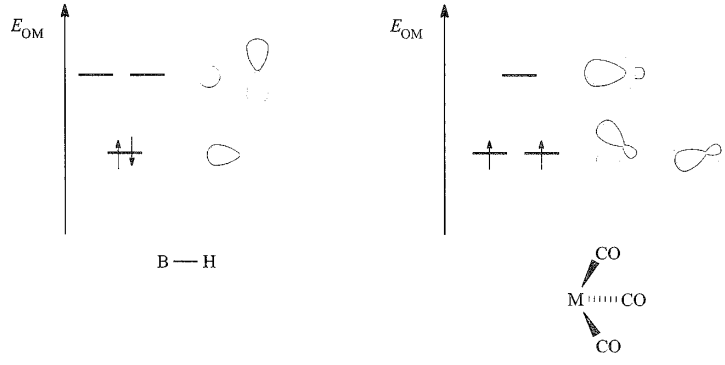


Fig. 23.14 Los OM frontera de una unidad BH y un grupo $M(CO)_3$ (M = Fe, Ru, Os) C_{3v} (es decir, «cónico»). Para la unidad BH, el OM ocupado es un híbrido *sp*; para $M(CO)_3$, los orbitales están representados por híbridos *pd* o *spd*. Estos orbitales se combinan con los de otros fragmentos clúster para dar OM enlazantes del clúster, no enlazantes y antienlazantes (*véase*).

portante. Los fragmentos BH y $M(CO)_3$ (M = Fe, Ru, Os) C_{3v} son *isolobales* y su relación permite que las unidades BH en los clústers de borano sean sustituidas (en teoría y a veces en la práctica, aunque las síntesis no son tan sencillas como sugiere esta sustitución formal) por fragmentos $Fe(CO)_3$, $Ru(CO)_3$, $Os(CO)_3$. Así, por ejemplo podemos pasar de $[B_6H_6]^{2-}$ a $[Ru_6(CO)_{18}]^{2-}$. Por las reglas de Wade $[B_6H_6]^{2-}$ se clasifica como un *closo*-clúster de 7 pares de electrones y, análogamente, $[Ru_6(CO)_{18}]^{2-}$ es una especie *closo*; para ambos se predice que tengan jaulas octaédricas (y las tienen en la práctica).

Al ir hacia la izquierda o hacia la derecha en el grupo 8, se eliminan o añaden electrones a los OM frontera mostrados en la Figura 23.14. Eliminar o añadir un ligando CO elimina o añade dos electrones. (Los OM frontera también cambian, pero esto no es importante si estamos simplemente contando electrones.) El cambiar los ligandos altera del mismo modo el número de electrones disponibles. La Ecuación 23.24 muestra cómo puede determinarse el número de electrones proporcionado por un fragmento dado y en la Tabla 23.4 se aplica esto a fragmentos seleccionados. Estos números se utilizan *en el enfoque Wade*, conocido también como *teoría de los pares de electrones del esqueleto poliédrico* (PSEPT).

$$x = v + n - 12 \qquad (23.24)$$

donde x = número de electrones para el enlace del clúster proporcionados por un fragmento, v = número de electrones de valencia del átomo metálico y n = número de electrones de valencia proporcionados por los ligandos.

Ejemplo resuelto 23.3 Aplicación de las reglas de Wade (PSEPT)

(a) Razonar por qué $Rh_4(CO)_{12}$ tiene un núcleo tetraédrico. (b) ¿Qué tipo de clúster es $Ir_4(CO)_{12}$?

[Si resultan desconocidas las reglas de Wade, conviene repasar antes la Sección 12.11]

(a) Se descompone la fórmula del $Rh_4(CO)_{12}$ en unidades adecuadas y se determina el número de electrones para el enlace del clúster.

- Cada unidad $\{Rh(CO)_3\}$ proporciona 3 electrones para el enlace del clúster.
- Número total de electrones disponibles en $Rh_4(CO)_{12}$ = = $(4 \times 3) = 12$ electrones = 6 pares.
- Así, $Rh_4(CO)_{12}$ tiene 6 pares de electrones con los cuales enlazar 4 unidades clúster.

Tabla 23.4 Número de electrones (x en la Ecuación 23.24) proporcionados para el enlace del clúster por fragmentos seleccionados; η^5-C_5H_5 = η^5-Cp.

Fragmento del clúster	**Grupo 6: Cr, Mo, W**	**Grupo 7: Mn, Tc, Re**	**Grupo 8: Fe, Ru, Os**	**Grupo 9: Co, Rh, Ir**
$M(CO)_2$	−2	−1	0	1
$M(CO)_3$	0	1	2	3
$M(CO)_4$	2	3	4	5
$M(\eta^5\text{-}C_5H_5)$	−1	0	1	2
$M(\eta^6\text{-}C_6H_6)$	0	1	2	3
$M(CO)_2(PR_3)$	0	1	2	3

- Hay $(n + 2)$ pares de electrones para n vértices y de esta manera $Rh_4(CO)_{12}$ es una jaula *nido*; el deltaedro precursor es una bipirámide trigonal y así $Rh_4(CO)_{12}$ es de esperar que sea tetraédrico.

(b) Rh e Ir están ambos en el grupo 9 y así $Ir_4(CO)_{12}$ es también un *nido*-clúster.

Este ejemplo pone de manifiesto una cuestión importante en cuanto a la utilización de estos esquemas de recuento de electrones: *no puede obtenerse información sobre la posición de los ligandos*. Aunque las reglas de Wade explican por qué tanto $Rh_4(CO)_{12}$ como $Ir_4(CO)_{12}$ tienen núcleo tetraédrico, no dicen nada sobre el hecho de que la disposición de los ligandos sea diferente (Figuras 23.11a y b).

Ejercicios de autoevaluación

1. Utilizando el enfoque de Wade, razonar por qué $Co_4(CO)_{12}$ tiene un núcleo tetraédrico.
2. Utilizando PSEPT, razonar por qué $[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$ tiene un núcleo Fe_4 tetraédrico.
3. El clúster $Co_2(CO)_6C_2H_2$ tiene un núcleo Co_2C_2 tetraédrico. ¿Con cuántos electrones contribuye cada unidad CH al enlace del clúster? [*Respuesta 3*]

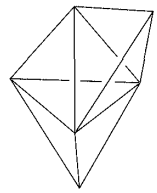
La diversidad de estructuras de las jaulas entre los clústers metálicos es mayor que entre los boranos; las reglas de Wade se desarrollaron para boranos y la extensión de las reglas para razonar la estructura de clústers metálicos de elevada nuclearidad es limitada. Los boranos suelen adoptar estructuras bastante abiertas y hay pocos ejemplos de unidades BH en posición tope. Sin embargo, la aplicación del *principio de los topes* permite de hecho una explicación satisfactoria de algunas jaulas condensadas, tales como $Os_6(CO)_{18}$ (**23.29**).

Dentro de los límites de las reglas de Wade (PSEPT), la adición de una o más *unidades tope* a una jaula deltaédrica no requiere electrones de enlace adicionales; una unidad tope es un fragmento de clúster colocado en la cara *triangular* de una jaula central.

Ejemplo resuelto 23.4 Aplicación de las reglas de Wade (PSEPT): el principio de los topes

Razonar por qué $Os_6(CO)_{18}$ adopta la estructura 23.29 en lugar de una jaula octaédrica.

- $Os_6(CO)_{18}$ puede descomponerse en 6 fragmentos $Os(CO)_3$.
- Cada unidad $\{Os(CO)_3\}$ proporciona 2 electrones para el enlace del clúster.
- Número total de electrones disponibles en $Os_6(CO)_{18}$ = $= (6 \times 2) = 12$ electrones = 6 pares.
- Así, $Os_6(CO)_{18}$ tiene 6 pares de electrones con los cuales enlazar 6 unidades clúster.
- Esto corresponde a una estructura con un tope, siendo el deltaedro precursor uno con 5 vértices, es decir, una bipirámide trigonal:



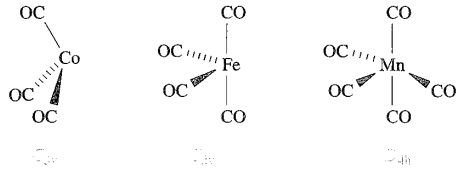
- La bipirámide trigonal con un tope es lo misma que un tetraedro con dos topes (**23.29**).
- Una jaula octaédrica *closo* necesita 7 pares de electrones y $Os_6(CO)_{18}$ no tiene electrones suficientes para esta estructura.

Ejercicios de autoevaluación

1. El núcleo Os_7 de $Os_7(CO)_{21}$ es un octaedro con topes. Demostrar que esto concuerda con el principio de los topes PSEPT.
2. Utilizar el principio de los topes para explicar el hecho de que $[Os_8(CO)_{22}]^{2-}$ tiene una estructura octaédrica con dos topes.

Utilizando el principio isolobal, se pueden relacionar clústers que contienen fragmentos con propiedades orbitálicas análogas. Algunos pares isolobales de fragmentos de carbonilos metálicos e hidrocarburos son:

- $Co(CO)_3$ (C_{3v}) y CH (proporciona 3 orbitales y 3 electrones);
- $Fe(CO)_4$ (C_{2v}) y CH_2 (proporciona 2 orbitales y 2 electrones);
- $Mn(CO)_5$ (D_{4h}) y CH_3 (proporciona 1 orbital y 1 electrón).



Así, por ejemplo, $Co_4(CO)_{12}$, $Co_3(CO)_9CH$, $Co_2(CO)_6C_2H_2$ y C_4H_4 forman una serie isolobal. Las relaciones isolobales tienen una premisa *teórica* y no dicen nada sobre los métodos de síntesis del clúster.

23.6 Recuento total de electrones de valencia en clústers organometálicos del bloque *d*

La estructura de muchas especies organometálicas polinucleares no se describe de manera adecuada en función de las reglas de Wade y un enfoque alternativo es considerar *el recuento total de electrones de valencia*, también llamado *recuento de electrones de valencia del clúster de Mingos*.

Estructuras de jaula única

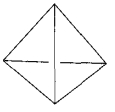
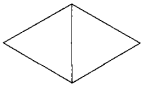
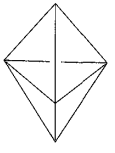
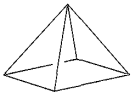
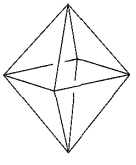
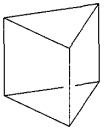
Cada jaula de *clúster metálico* de bajo estado de oxidación posee un número característico de electrones de valencia (ev) como muestra la Tabla 23.5. No vamos a describir los fundamentos de OM para estos números, sino que simplemente los aplicaremos para razonar las estructuras observadas. Hay que volver a la Sección 23.2 para los números de electrones cedidos por los ligandos. Cualquier complejo organometálico con un esqueleto M_3 triangular necesita 48 electrones de valencia, por ejemplo:

- $Ru_3(CO)_{12}$ tiene $(3 \times 8) + (12 \times 2) = 48$ ev;
- $H_2Ru_3(CO)_8(\mu\text{-}PPh_2)_2$ tiene $(2 \times 1) + (3 \times 8) + (8 \times 2) + (2 \times 3) = 48$ ev;
- $H_3Fe_3(CO)_9(\mu_3\text{-}CMe)$ tiene $(3 \times 1) + (3 \times 8) + (9 \times 2) + (1 \times 3) = 48$ ev.

Análogamente, los clústers con jaulas tetraédricas u octaédricas necesitan 60 u 86 electrones de valencia, respectivamente, por ejemplo:

- $Ir_4(CO)_{12}$ tiene $(4 \times 9) + (12 \times 2) = 60$ ev;
- $(\eta^5\text{-}Cp)_4Fe_4(\mu_3\text{-}CO)_4$ tiene $(4 \times 5) + (4 \times 8) + (4 \times 2) = 60$ ev;

Tabla 23.5 Recuento total de electrones de valencia característico para clústers metálicos seleccionados de bajo estado de oxidación.

Esqueleto del clúster	**Representación gráfica de la jaula**	**Recuento de electrones de valencia**
Triángulo		48
Tetraedro		60
Mariposa o balsa plana de cuatro átomos		62
Cuadrado		64
Bipirámide triagonal		72
Pirámide de base cuadrada		74
Octaedro		86
Prisma trigonal		90

- $Rh_6(CO)_{16}$ tiene (6 × 9) + (16 × 2) = 86 ev;
- $Ru_6(CO)_{17}C$ tiene (6 × 8) + (17 × 2) = 86 ev.

El último ejemplo es el de una jaula que contiene un *átomo intersticial* (*véase* estructura **23.12**) y que *contribuye con todos sus electrones de valencia* al enlace del clúster. Un átomo de C intersticial contribuye con 4 electrones, un átomo de B con 3, un átomo de N o P con 5 y así sucesivamente.

Ejemplo resuelto 23.5 Una aplicación del recuento total de electrones de valencia

Sugerir qué cambio en la estructura del clúster podría acompañar a la reacción:

$$[Co_6(CO)_{15}]^- \rightarrow [Co_6(CO)_{13}N]^- + 2CO$$

Ambos clústers contienen un átomo de N intersticial que contribuye con 5 electrones al enlace del clúster. La carga negativa contribuye con 1 electrón.
Recuento total de electrones de valencia para

$$[Co_6(CO)_{15}N]^- = (6 \times 9) + (15 \times 2) + 5 + 1 = 90$$

Recuento total de electrones de valencia para

$$[Co_6(CO)_{13}N]^- = (6 \times 9) + (13 \times 2) + 5 + 1 = 86$$

es decir, la pérdida de dos ligandos CO corresponde a la pérdida de 4 electrones y a un cambio de una jaula Co_6 prismática trigonal a una octaédrica.

Ejercicios de autoevaluación

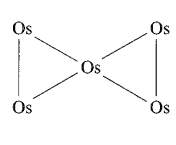
1. $[Ru_6(CO)_{17}B]^-$ y $[Os_6(CO)_{18}P]^-$ contienen átomos intersticiales de B y P, respectivamente. Explicar el hecho de que mientras $[Ru_6(CO)_{17}B]^-$ tiene un núcleo M_6 octaédrico, $[Os_6(CO)_{18}P]^-$ adopta un núcleo prismático trigonal. [*Respuesta* 86 ev; 90 ev]
2. Razonar por qué $Os_3(CO)_{12}$ tiene un núcleo Os_3 triangular pero en $Os_3(CO)_{12}Br_2$ los átomos de Os están en una disposición lineal. [*Respuesta* 48 ev; 50 ev]
3. En $Os_4(CO)_{16}$, los átomos de Os están dispuestos en un cuadrado, pero en $Os_4(CO)_{14}$ forman un clúster tetraédrico. Razonar esta observación.

Jaulas condensadas

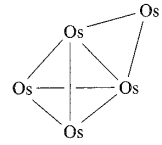
La estructura **23.29** mostraba un tipo de *clúster condensado*. Las unidades subclúster están conectadas por medio de átomos M, lados M–M o caras M_3 compartidos. El recuento total de electrones de valencia para una estructura condensada es igual al número total de electrones que requieren las unidades subclúster *menos* los electrones asociados con la unidad compartida. Los números a *restar* son:

- 18 electrones para un átomo M compartido;
- 34 electrones para un lado M–M compartido;
- 48 electrones para una cara M_3 compartida.

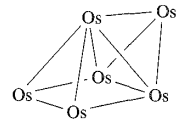
Ejemplos de estas familias de clústers poliédricos condensados son $Os_5(CO)_{19}$ (comparte átomo, **23.30**), $H_2Os_5(CO)_{16}$ (comparte lado, **23.31**) y $H_2Os_6(CO)_{18}$ (comparte cara, **23.32**).



(23.30)



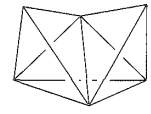
(23.31)



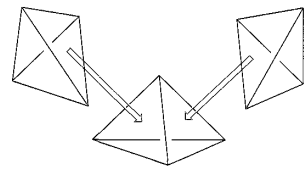
(23.32)

Ejemplo resuelto 23.6 Recuento de electrones en estructuras clúster condensadas

$Os_6(CO)_{18}$ tiene la estructura 23.29, es decir, tres tetraedros que comparten caras. Demostrar que esta estructura es consistente con el número de electrones de valencia disponibles.



puede representarse como tres tetraedros que comparten caras:



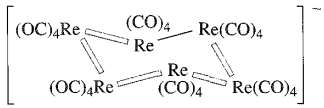
Recuento de electrones de valencia para tres tetraedros = = 3 × 60 = 180
Por cada cara compartida hay que restar 48 electrones.
Recuento de electrones de valencia para el tetraedro con dos topes = 180 − (2 × 48) = 84
Número de electrones de valencia disponibles en $Os_6(CO)_{18}$ = = (6 × 8) + (18 × 2) = 84
Así, la estructura observada es consistente con el número de electrones de valencia disponibles.

Ejercicios de autoevaluación

1. Mientras que $[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$ tiene un núcleo Os_6 octaédrico, el de $Os_6(CO)_{18}$ es una bipirámide trigonal con topes. Utilizar el recuento total de electrones de valencia para explicar esta diferencia.
2. El núcleo de $Os_5(CO)_{19}$ se muestra en la estructura 23.30. Demostrar que esta forma es consistente con el recuento total de electrones de valencia del clúster.
3. $[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$ tiene un núcleo Os_6 octaédrico, pero en $H_2Os_6(CO)_{18}$ la unidad Os_6 es una pirámide de base cuadrada con topes. Comentar esta diferencia en términos del número total de electrones de valencia disponibles para el enlace del clúster.

Limitaciones de los esquemas de recuento total de electrones de valencia

Para algunos clústers, tales como especies de Rh_x, el número de electrones disponibles puede no corresponder al número aparentemente requerido por la estructura adoptada. Dos ejemplos de la química de los carbonilos de rodio son $[Rh_5(CO)_{15}]^-$ y $[Rh_9(CO)_{19}]^{3-}$. El primero posee 76 electrones de valencia y no obstante tiene un núcleo Rh_5 de bipirámide trigonal, para la cual lo normal son 72 electrones. Sin embargo, si miramos las longitudes de enlace Rh–Rh se ve que seis lados están en el rango 292-303 pm, mientras que tres son 273-274 pm, lo que indica que los electrones extra han provocado el alargamiento de enlaces. En $[Rh_9(CO)_{19}]^{3-}$, hay 122 electrones disponibles pero el núcleo Rh_9 consiste en dos octaedros que comparten caras para los cuales son necesarios 124 electrones según el esquema descrito anteriormente.† Un ejemplo de una estructura clúster inesperada se encuentra en $[H_5Re_6(CO)_{24}]^-$. En lugar de adoptar una estructura clúster cerrada, la unidad Re_6 en $[H_5Re_6(CO)_{24}]^-$ posee un anillo tipo ciclohexano con una conformación de silla (**23.33**). Cada centro de Re cumple la regla de los 18 electrones (cada unidad $Re(CO)_4$ tiene $7 + (4 \times 2)$ electrones de valencia, dos enlaces Re–Re por Re proporcionan 2 electrones y los cinco átomos de H con carga 1- proporcionan 1 electrón por Re), pero la preferencia por una estructura de clúster abierta, en lugar de cerrada, no puede predecirse.



(23.33)

Estos son solo tres ejemplos de las limitaciones de los esquemas de recuento de electrones. Conforme se van caracterizando estructuralmente más clústers, aparecen más excepciones que suponen todavía un mayor reto para el químico teórico.

23.7 Tipos de reacciones organometálicas

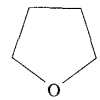
En esta sección se introducen los principales tipos de transformaciones de ligandos que tienen lugar en los centros metálicos de los compuestos organometálicos:

- sustitución de ligandos;
- adición oxidativa (incluida la ortometalación);
- eliminación reductiva;
- migración de alquilo y de hidrógeno;
- eliminación de hidrógeno β;
- abstracción de hidrógeno α.

† Para una discusión detallada, *véase*: D. M. P. Mingos and D. J. Wales (1990) *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.

Sustitución de ligandos CO

La sustitución de un ligando CO por otro dador de 2 electrones (por ejemplo, PR_3) puede ocurrir por activación fotoquímica o térmica, bien sea por reacción directa del carbonilo metálico y el ligando entrante o sustituyendo primero un CO por un ligando más lábil como THF o MeCN. Un ejemplo de esta última es la formación de $Mo(CO)_5(PPh_3)$ (Ecuación 23.25) que se lleva a cabo de manera más efectiva preparando en primer lugar el aducto de THF (**23.34**) *in situ*.



(23.34)

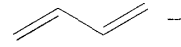
$$Mo(CO)_6 \xrightarrow[-CO]{\text{en THF, } h\nu} Mo(CO)_5(THF)$$

$$\xrightarrow[-THF]{PPh_3} Mo(CO)_5(PPh_3) \qquad (23.25)$$

Las etapas de sustitución son *disociativas* (*véase*). El ligando saliente se va, creando un centro metálico de 16 electrones que está *insaturado por coordinación*. La entrada de un nuevo ligando de 2 electrones restablece el recuento de 18 electrones. La competición entre ligandos para coordinarse al centro de 16 electrones puede ser contrarrestada si hay un exceso de ligando entrante (L en la Ecuación 23.26).

$$M(CO)_n \xrightarrow{-CO} \{M(CO)_{n-1}\} \begin{matrix} \xrightarrow{L} M(CO)_{n-1}L \\ \xrightarrow{CO} M(CO)_n \end{matrix} \qquad (23.26)$$

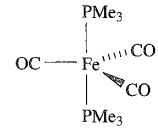
En la Reacción 23.27, el ligando entrante proporciona 4 electrones y desplaza a dos ligandos CO. La sustitución múltiple por dadores de 2 electrones se ilustra con la Reacción 23.28.

$$Fe(CO)_5 + \text{  } \xrightarrow[\text{o } \Delta,\ 20\text{bar}]{h\nu}$$

$$Fe(CO)_3(\eta^4\text{-}CH_2CHCHCH_2) + 2CO \qquad (23.27)$$

$$Fe(CO)_5 + \text{exceso } PMe_3 \xrightarrow{h\nu} Fe(CO)_3(PMe_3)_2 + 2CO \qquad (23.28)$$

(**23.35**)



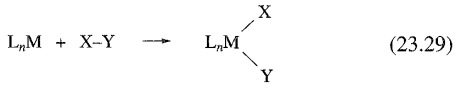
(23.35)

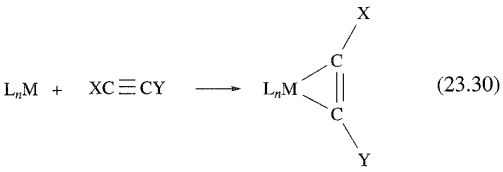
Adición oxidativa

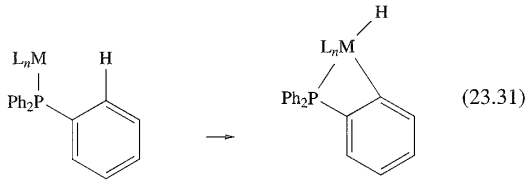
Las reacciones de *adición oxidativa* son muy importantes en la síntesis organometálica. La adición oxidativa supone:

- la adición de una molécula XY con ruptura del enlace sencillo X–Y (Ecuación 23.29), adición de una especie con enlace múltiple con reducción en el orden de enlace y formación de

un metalaciclo (Ecuación 23.30), adición de un enlace C–H en una etapa de *ortometalación* (Ecuación 23.31) o una adición similar;
- la oxidación del centro metálico en dos unidades;
- el aumento del número de coordinación del metal en 2.


(23.29)


(23.30)


(23.31)

La adición de O_2 para dar un complejo η^2-peroxo está relacionada con el tipo de Reacción 23.30. Todas las adiciones de las Ecuaciones 23.29-23.31 tienen lugar *en un centro metálico de* 16 *electrones*, que pasa a un centro de 18 electrones. Lo más normal es que el precursor tenga una configuración d^8 o d^{10}, por ejemplo Rh(I), Ir(I), Pd(0), Pd(II), Pt(0), Pt(II) y el metal ha de tener un estado de oxidación más elevado accesible, por ejemplo Rh(III). Si el compuesto de partida contiene un centro metálico de 18 electrones, la adición oxidativa no puede tener lugar sin la pérdida de un ligando de 2 electrones, como en la Reacción 23.32.

$$Os(CO)_5 + H_2 \xrightarrow{\Delta,\ 80\ bar} H_2Os(CO)_4 + CO \qquad (23.32)$$

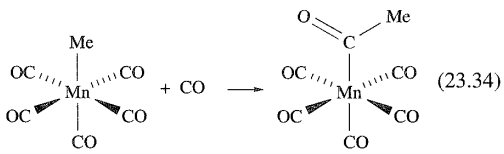
Se conocen muchos ejemplos de adición de moléculas pequeñas (por ejemplo, H_2, HX, RX). La inversa de la adición oxidativa es la *eliminación reductiva*, por ejemplo Reacción 23.33, en la cual un sustituyente acilo se convierte en un aldehído.

$$H_2CO\{C(O)R\}(CO)_3 \rightarrow HCo(CO)_3 + RCHO \qquad (23.33)$$

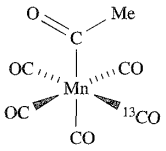
La adición oxidativa da inicialmente un producto de adición *cis*, pero puede producirse la transposición de ligandos y el producto aislado puede contener los grupos adicionados *cis* o *trans* entre sí.

Migraciones de alquilo e hidrógeno

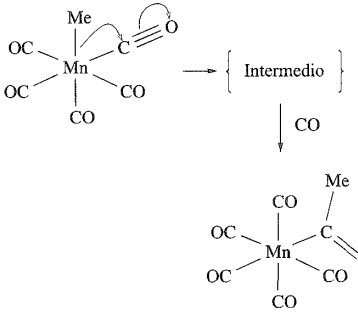
La Reacción 23.34 es un ejemplo de *migración de alquilo*.


(23.34)

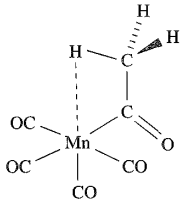
La reacción se denomina también *inserción de CO* ya que la molécula de CO entrante parece haber sido insertada en el enlace


(23.36)

Mn–C_{Me}: este nombre es engañoso. Si la Reacción 23.34 se lleva a cabo utilizando ^{13}CO, *ninguno* de los ^{13}CO entrantes termina en el grupo acilo o en posición *trans* al grupo acilo; el producto aislado es **23.36**. La Reacción 23.34 implica la transferencia *intramolecular* de un grupo alquilo al átomo de C de un grupo CO que está en *cis* a la posición original del alquilo; el CO entrante ocupa la posición de coordinación que deja vacante el grupo alquilo. El Esquema 23.35 resume el proceso.


(23.35)

El Esquema 23.35 implica que el intermedio es una especie insaturada por coordinación. En presencia de un disolvente, S, dicha especie estaría estabilizada probablemente como $Mn(CO)_4(CO\text{-}Me)(S)$. En ausencia de disolvente, lo más probable es que un intermedio de coordinación 5 sea estereoquímicamente no rígido (*véase* Figura [illegible] y discusión) y esto no concuerda con la observación de una relación selectiva *cis* entre el CO entrante y el grupo acilo. A partir de los resultados de estudios teóricos se ha llegado a la conclusión de que el intermedio está estabilizado por una interacción Mn–H–C *agóstica* (estructura **23.37**), cuya presencia bloquea la estereoquímica del sistema.[†]


(23.37)

Una interacción M–H–C *agóstica* es una interacción de tres centros dos electrones entre un centro metálico, M, y un enlace C–H de un ligando unido a M (por ejemplo, estructura **23.37**).

[†] Para una discusión más detallada, *véase*: A. Derecskei-Kovacs and D. S. Marynick (2000) *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, p. 2078.

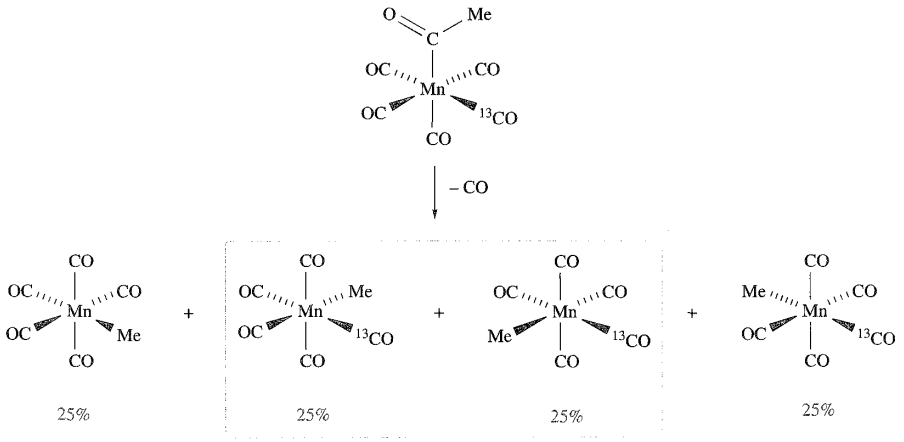


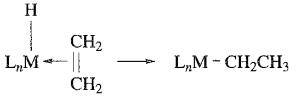
Fig. 23.15 La distribución de los productos de descarbonilación del $Mn(CO)_4(^{13}CO)\{C(O)Me\}$ proporciona pruebas de la migración del grupo Me, más que del movimiento de una molécula de CO.

La migración del grupo metilo es reversible y se ha estudiado la reacción de *descarbonilación* con el compuesto marcado con ^{13}C; los resultados se muestran en la Figura 23.15. La distribución de los productos es consistente con la migración del grupo Me y no con un mecanismo que implique el movimiento del CO «insertado». Los productos de reacción pueden seguirse por espectroscopía ^{13}C-RMN.

La «inserción de CO» en enlaces $M-C_{alquilo}$ está bien ilustrada en la química organometálica y un ejemplo industrial (Ecuación 23.36) es una etapa del proceso Monsanto para la producción de ácido acético (*véase*).

$$[Rh(Me)(CO)_2I_3]^- + CO \rightarrow [Rh(CMeO)(CO)_2I_3]^- \qquad (23.36)$$

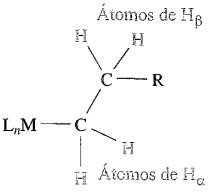
Las migraciones de alquilo no se limitan a la formación de grupos acilo y, por ejemplo, la «inserción de alqueno» supone la conversión de un alqueno coordinado en un grupo alquilo con enlace σ. La Ecuación 23.37 muestra la migración de un *átomo de H*; ocurren migraciones de alquilo relacionadas que tienen como resultado el *crecimiento de cadenas carbonadas*.



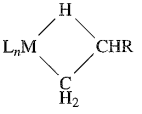
(23.37)

Eliminación de hidrógeno β

La inversa de la Reacción 23.37 es una etapa de *β-eliminación*. Esto supone la transferencia de un átomo de H β (estructura **23.38**) desde al grupo alquilo al metal y la conversión del grupo alquilo con enlace σ en un alqueno con enlace π, es decir, se ha activado un enlace C–H. Se cree que en la primera etapa interviene un intermedio cíclico **23.39** con una interacción M–H–C agóstica.



(23.38)



(23.39)

$$L_nMCH_2CH_2R \rightarrow L_nMH(\eta^2\text{-}RCH = CH_2)$$
$$\rightarrow L_nMH + RCH = CH_2 \qquad (23.38)$$

La β-eliminación es responsable de la descomposición de algunos complejos metal alquilo (Ecuación 23.38), pero la reacción puede estar dificultada o impedida por:

- impedimento estérico;
- presencia de un centro metálico *saturado* por coordinación como en $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2Et$;
- preparación de un derivado alquílico que no posea un átomo de hidrógeno β.

Ejemplos de grupos alquilo con enlace σ que no pueden experimentar una β-eliminación porque les falta un átomo de H β son Me, CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3 y CH_2Ph. Así, los derivados metílicos no pueden descomponerse por un mecanismo de β-eliminación y normalmente son más estables que sus análogos de etilo. Esto no significa que los derivados metílicos sean necesariamente estables; $TiMe_4$, insaturado por coordinación, descompone a 233 K, pero la estabilidad puede aumentarse por formación de aductos con coordinación 6, tales como $Ti(bpy)Me_4$ y $Ti(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)Me_4$.

Abstracción de hidrógeno α

Los complejos de los primeros metales del bloque *d* con uno o dos átomos de hidrógeno α (*véase* **23.38**) pueden experimentar

APLICACIONES

Cuadro 23.3 Catálisis homogénea

Muchos de los tipos de reacción estudiados en la **Sección 23.7** están representados en los procesos catalíticos descritos en el **Capítulo 26**. Los centros metálicos insaturados (16 electrones) desempeñan un papel importante en los ciclos catalíticos; a continuación se resume una selección de catalizadores o precursores catalíticos.

Catalizador homogéneo	Aplicación catalítica
$RhCl(PPh_3)_3$	Hidrogenación de alquenos
cis-$[Rh(CO)_2I_2]^-$	Síntesis Monsanto del ácido acético; proceso Tennessee-Eastman del anhídrido acético
$HCo(CO)_4$	Hidroformilación; isomerización de alquenos
$HRh(CO)_4$	Hidroformilación (solo para determinados alquenos ramificados)‡
$HRh(CO)(PPh_3)_3$	Hidroformilación
$[Ru(CO)_2I_3]^-$	Homologación de ácidos carboxílicos
$[HFe(CO)_4]^-$	Reacción de desplazamiento del gas de agua
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2TiMe_2$	Polimerización de alquenos
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2ZrH_2$	Hidrogenación de alquenos y alquinos
$Pd(PPh_3)_4$	Muchas aplicaciones de laboratorio, entre ellas la reacción de Heck

‡ $HRh(CO)_4$ es más activo que $HCo(CO)_4$ en la hidroformilación, pero muestra una menor regioselectividad (*véase* **Ecuación 26.5** y discusión).

una *abstracción de hidrógeno* α para dar complejos *carbeno* (*alquilideno*, 23.40) o *carbino* (*alquilidino*, 23.41). La estructura en estado sólido del producto de la Reacción 23.39 confirma diferencias en las longitudes de enlace Ta–C: 225 pm para Ta–$C_{alquilo}$ y 205 pm para Ta–$C_{carbeno}$.

$L_nM{=}CR_2$ (23.40) $\qquad L_nM{\equiv}CR$ (23.41)

$$TaCl_5 \xrightarrow{3LiCH_2{}^tBu} Ta(CH_2{}^tBu)_3Cl_2 \xrightarrow{LiCH_2{}^tBu} (^tBuCH_2)_3Ta{=}C(H)(^tBu) \qquad (23.39)$$

La abstracción de un segundo átomo de H a da un complejo carbino (por ejemplo, Reacción 23.40). Se describen otras rutas a carbenos y carbinos en la Sección 23.12.

$$WCl_6 \xrightarrow{3LiCH_2CMe_3} W(\equiv CCMe_3)(CH_2CMe_3)_3 \qquad (23.40)$$

Resumen

Un conocimiento básico de los tipos de reacción descritos en esta sección nos permite avanzar en el estudio de la química de complejos organometálicos seleccionados y (Capítulo 26) en la catálisis. Las adiciones oxidativas y las migraciones de alquilo son especialmente importantes en los procesos catalíticos utilizados en la fabricación de muchos compuestos orgánicos; en el Cuadro 23.3 se resume una selección de importantes compuestos organometálicos utilizados como catalizadores.

23.8 Carbonilos metálicos: reacciones seleccionadas

Las Reacciones 23.16-23.21 daban ejemplos de conversiones de compuestos carbonilo neutros en aniones carbonilato. La reducción con Na se lleva a cabo normalmente utilizando amalgama Na/Hg; con Na en NH_3 líquido pueden formarse aniones muy reactivos (Ecuaciones 23.41-23.44).

$$Cr(CO)_4(Me_2NCH_2CH_2NMe_2\text{-}N,N') \xrightarrow{Na,\ NH_3\ líquido} Na_4[Cr(CO)_4] \qquad (23.41)$$

$$N_3(CO)_{12} \xrightarrow[\text{baja temp.}]{Na,\ NH_3\ líquido} Na_2[M(CO)_4] \qquad M = Ru, Os \qquad (23.42)$$

$$Ir_4(CO)_{12} \xrightarrow{Na,\ THF,\ CO\ (1\ bar)} Na[Ir(CO)_4] \qquad (23.43)$$

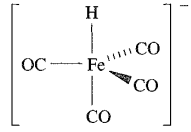
$$Na[Ir(CO)_4] \xrightarrow[\text{2. } NH_3\ líquido,\ 195\ K,\ \text{calentar a } 240\ K]{\text{1. Na, HMPa, 293 K}} Na_3[Ir(CO)_3]$$

HMPA = $(Me_2N)_3PO$ (23.44)

Los espectros IR (*véase* [illegible]) de aniones con carga elevada exhiben absorciones para los ligandos CO terminales en zonas características normalmente de carbonilos puente, por ejemplo 1680 y 1471 cm^{-1} para $[Mo(CO)_4]^{4-}$ y 1665 cm^{-1} para $[Ir(CO)_3]^{3-}$.

La acción de álcali sobre $Fe(CO)_5$ (Ecuación 23.45) da $[HFe(CO)_4]^-$ (23.42); el ataque nucleófilo de $[OH]^-$ sobre un ligando CO va seguido de la formación de enlace Fe–H y la eliminación de CO_2. El ion $[HFe(CO)_4]^-$ tiene diversos usos sintéticos.

$$Fe(CO)_5 + 3NaOH \xrightarrow{H_2O} Na[HFe(CO)_4] + Na_2CO_3 + H_2O \qquad (23.45)$$



(23.42)

Los ligandos hidruro pueden introducirse por diferentes rutas que incluyen protonación (Ecuaciones 23.2 y 23.46), reacción con H_2 (Reacciones 23.47 y 23.48) y acción de $[BH_4]^-$ (Reacciones 23.49 y 23.50).

$$Na[Mn(CO)_5] \xrightarrow{H_3PO_4,\ \text{en THF}} HMn(CO)_5 \qquad (23.46)$$

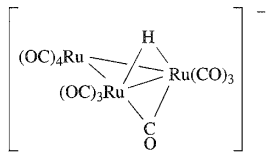
$$Mn_2(CO)_{10} + H_2 \xrightarrow{200\ \text{bar, 470 K}} 2HMn(CO)_5 \qquad (23.47)$$

$$Ru_3(CO)_{12} + H_2 \xrightarrow{\text{en octano hirviendo}} (\mu\text{-H})_4Ru_4(CO)_{12} \qquad (23.48)$$

$$Cr(CO)_6 \xrightarrow{Na[BH_4]} [(OC)_5Cr(\mu\text{-H})Cr(CO)_5]^- \qquad (23.49)$$

$$Ru_3(CO)_{12} \xrightarrow{Na[BH_4]\ \text{en THF}} [HRu_3(CO)_{11}]^- \qquad (23.50)$$

(23.43)



(23.43)

Las Reacciones 23.51-23.53 ilustran la preparación de haluros metal carbonilo seleccionados (*véase*) a partir de carbonilos binarios.

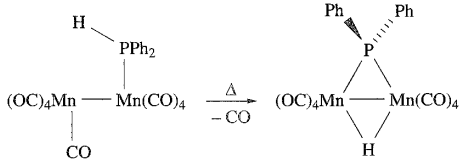
$$Fe(CO)_5 + I_2 \rightarrow Fe(CO)_4I_2 + CO \qquad (23.51)$$

$$Mn_2(CO)_{10} + X_2 \rightarrow 2Mn(CO)_5X \qquad X = Cl, Br, I \qquad (23.52)$$

$$M(CO)_6 + [Et_4N]X \rightarrow [Et_4N][M(CO)_5X] + CO$$

$$M = Cr, Mo, W;\ X = Cl, Br, I \qquad (23.53)$$

Cuando se desplaza CO con otros ligandos, se forma un gran número de derivados (*véanse* y discusión). Mientras que la sustitución por ligandos de fosfina *terciaria* da ligandos terminales, la introducción de una fosfina *secundaria* o *primaria* en un complejo carbonilo multinuclear crea la posibilidad de la adición oxidativa de un enlace P–H a un segundo centro metálico y la formación de un ligando fosfuro puente (Reacción 23.54).



(23.54)

Vimos anteriormente que el desplazamiento de CO puede llevarse a cabo de manera fotolítica o térmica y que puede ser necesaria la activación del compuesto de partida (como en la Reacción 23.25). En compuestos multinucleares, la activación de una posición puede controlar el grado de sustitución, por ejemplo $Os_3(CO)_{11}(NCMe)$ se utiliza como intermedio *in situ* durante la formación de derivados monosustituidos (Ecuación 23.55).

$$Os_3(CO)_{12} \xrightarrow{MeCN,\ Me_3NO} Os_3(CO)_{11}(NCMe)$$

$$\xrightarrow{L\ (\text{por ejemplo } PR_3)} Os_3(CO)_{11}L \qquad (23.55)$$

En la primera etapa de la reacción, el Me_3NO oxida CO a CO_2, cuya liberación deja libre una posición de coordinación que es ocupada temporalmente por el ligando lábil MeCN. Este método puede aplicarse a clusters de nuclearidad más elevada para lograr el control de reacciones que, si no, serían complejas.

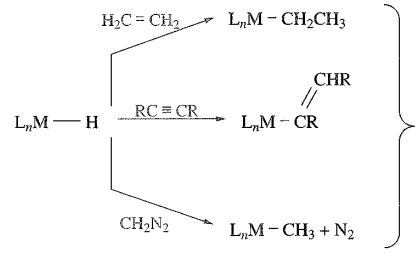
El desplazamiento de CO por un ligando nitrosilo (*véase* el final de la) altera el recuento de electrones y, para que se retenga un centro de 18 electrones, no puede tener lugar la sustitución de ligando por ligando. La Reacción 23.56 muestra la conversión de $Cr(CO)_6$ octaédrico en $Cr(NO)_4$ tetraédrico, en el cual NO es un dador de 3 electrones.

$$Cr(CO)_6 + \text{exceso NO} \rightarrow Cr(NO)_4 + 6CO \qquad (23.56)$$

Las reacciones de carbonilos metálicos con ligandos orgánicos insaturados se tratan en secciones posteriores.

23.9 Hidruros y haluros de carbonilos metálicos

Los métodos para preparar una selección de complejos hidruro se dieron en las Ecuaciones 23.2 y 23.46-23.50. En la Tabla 23.6 se dan propiedades seleccionadas de complejos mononucleares $HMn(CO)_5$, $H_2Fe(CO)_4$ y $HCo(CO)_4$. Los hidruros metálicos desempeñan un papel importante en la química organometálica y el Esquema 23.57 ilustra algunas transformaciones de ligandos que implican enlaces M–H; $HCo(CO)_4$ es un catalizador industrial (*véase*).



(23.57)

Los aniones hidruro carbonilo mononucleares incluyen $[HFe(CO)_4]^-$ y $[HCr(CO)_5]^-$, ambos pueden prepararse por acción de hidróxido sobre el carbonilo metálico precursor (Ecua-

Tabla 23.6 Propiedades seleccionadas de $HMn(CO)_5$, $H_2Fe(CO)_4$ y $HCo(CO)_4$.

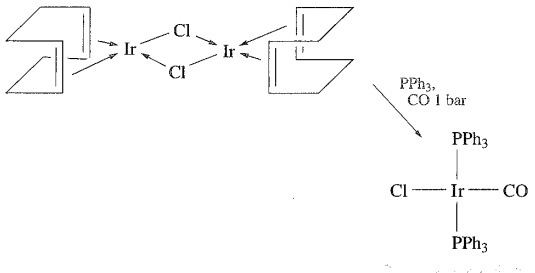
Propiedad	$HMn(CO)_5$	$H_2Fe(CO)_4$	$HCo(CO)_4$
Aspecto físico a 298 K	Líquido incoloro	Líquido amarillo	Líquido amarillo
Estabilidad	Estable hasta 320 K	Desc. $\geqslant$253 K	Desc. >247 K (pf)
Valores de pK_a	15.1	$pK_a(1) = 4.4$; $pK_a(2) = 14.0$	<0.4
$\delta\,^1H$	−10.7	−11.2	−7.9

ciones 23.45 y 23.58). Una selección de reacciones de $[HCr(CO)_5]^-$ se muestra en la Figura 23.16.†

$$Cr(CO)_6 + 2KOH \xrightarrow[298\ K,\ 10\ min]{CH_2Cl_2/EtOH} K[HCr(CO)_5] + KHCO_3 \quad (23.58)$$

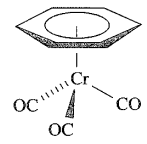
Los métodos de formación de haluros carbonilo incluyen la utilización como productos de partida de carbonilos metálicos (Ecuaciones 23.51-23.53) o haluros metálicos binarios (23.59- 23.61).

$$RhCl_3 \cdot xH_2O \xrightarrow{CO,\ 373\ K} (CO)_2Rh(\mu\text{-}Cl)_2Rh(CO)_2 \quad (23.59)$$



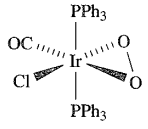
(23.60)

$$RuCl_3 \cdot xH_2O \xrightarrow{HCHO,\ PPh_3} \quad (23.61)$$



(23.61)

Los complejos haluro de 16 electrones *cis*-$[Rh(CO)_2I_2]^-$ y *trans*-$[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ (compuesto de Vaska) experimentan muchas reacciones de adición oxidativa y tienen importantes aplicaciones catalíticas (*véase* [illegible]). El producto de la Reacción 23.61 es un precursor del catalizador para la hidrogenación de alquenos. El compuesto de Vaska acepta O_2 fácilmente para dar el complejo peroxo **23.44**.



(23.44)

† Para una perspectiva general de las reacciones y el papel de $[HCr(CO)_5]^-$ en la catálisis homogénea, *véase*: J.-J. Brunet (2000) *European Journal of Inorganic Chemistry*, p. 1377.

23.10 Complejos de alquilo, arilo, alqueno y alquino

Ligandos alquilo y arilo con enlace σ

Los derivados orgánicos con enlace sencillo σ de metales del bloque *d* con bajo estado de oxidación son por lo general más reactivos que las especies análogas de metales de los grupos principales. El origen es más cinético que termodinámico: la disponibilidad de orbitales atómicos 3*d* vacíos en los complejos de alquil titanio significa que (excepto $TiMe_4$) experimentan fácilmente una β-eliminación para dar complejos alqueno (*véase* [illegible]).

Los derivados alquilo y arilo pueden prepararse por reacciones como 23.62-23.70, la última es un ejemplo de adición oxidativa a un complejo de 16 electrones. La elección del agente de alquilación puede afectar al curso de la reacción; por ejemplo, aunque el LiMe es adecuado en la Reacción 23.62, su uso en lugar del $ZnMe_2$ en la Reacción 23.64 reduciría el MoF_6.

$$TiCl_4 + 4LiMe \xrightarrow{en\ Et_2O,\ 193\ K} TiMe_4 + 4LiCl \quad (23.62)$$

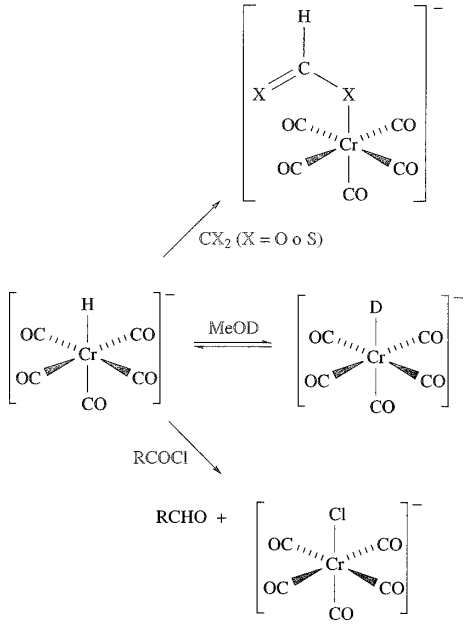


Fig. 23.16 Reacciones seleccionadas de $[HCr(CO)_5]^-$.

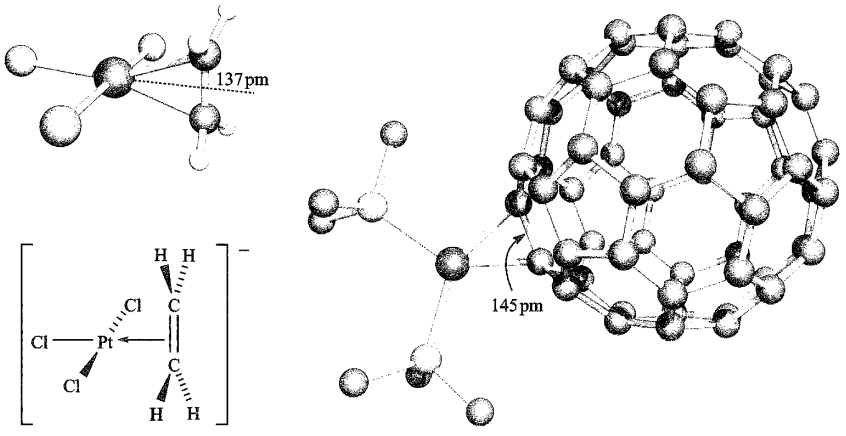


Fig. 23.17 (a) Estructura del anión en la sal de Zeise, $K[PtCl_3(\eta^2\text{-}C_2H_4)]$. El centro de Pt(II) puede considerarse plano cuadrado como indica la representación esquemática [difracción de neutrones: R. A. Love *et al.* (1975) *Inorg. Chem.*, vol. 14, p. 2653]. (b) Estructura de $Pd(\eta^2\text{-}C_{60})(PPh_3)_2$; por claridad, solo se muestran los átomos de C *ipso* de los anillos Ph [difracción de rayos X: V. V. Bashilov *et al.* (1993) *Organometallics*, vol. 12, p. 991]. Código de colores: Pt, marrón; Pd, azul; C, gris; Cl, verde; P, naranja; H, blanco.

$$WCl_6 + 3Al_2Me_6 \rightarrow WMe_6 + 3Al_2Me_4Cl_2 \quad (23.63)$$

$$MoF_6 + 3ZnMe_2 \xrightarrow{Et_2O,\ 143\ K} MoMe_6 + 3ZnF_2 \quad (23.64)$$

$$MoMe_6 \xrightarrow[\text{en } Et_2O,\ 258\ K]{\text{exceso de LiMe}} [Li(Et_2O)]^+[MoMe_7]^- \quad (23.65)$$

$$ScCl_3(THF)_3 + 3PhLi \xrightarrow[273\ K]{Et_2O/THF,} ScPh_3(THF)_2 + THF + 3LiCl \quad (23.66)$$

$$Na_2[Fe(CO)_4] + EtBr \rightarrow Na[Fe(CO)_4Et] + NaBr \quad (23.67)$$

$$Na[Mn(CO)_5] + PhCH_2Cl \rightarrow Mn(CO)_5(CH_2Ph) + NaCl \quad (23.68)$$

$$Li[Mn(CO)_5] + PhC(O)Cl \xrightarrow{-LiCl} Mn(CO)_5\{C(O)Ph\} \xrightarrow{\Delta} Mn(CO)_5Ph + CO \quad (23.69)$$

$$cis\text{-}[Rh(CO)_2I_2]^- + MeI \rightarrow mer\text{-}[Rh(CO)_2I_3Me]^- \quad (23.70)$$

El hexametilwolframio fue el primer ejemplo de complejo prismático trigonal discreto (Figura 19.6a); es muy reactivo en el aire y potencialmente explosivo.

Ligandos alqueno

Los complejos alqueno se preparan con frecuencia por desplazamiento de CO o ion haluro por un alqueno. La formación de la *sal de Zeise*, $K[PtCl_3(\eta^2 - C_2H_4)]$ (Reacción 23.71) está catalizada por $SnCl_2$ siendo $[PtCl_3(SnCl_3)]^{2-}$ el intermedio. El ion $[PtCl_3(\eta^2\text{-}C_2H_4)]^-$ (Figura 23.17a) contiene un centro de Pt(II) plano cuadrado (o pseudoplano cuadrado) y en estado sólido el ligando etileno es perpendicular al «plano cuadrado» de coordinación, minimizando de esta manera las interacciones estéricas.

$$K_2[PtCl_4] + H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{SnCl_2} K[PtCl_3(\eta^2\text{-}C_2H_4)] + KCl \quad (23.71)$$

La adición de un alqueno a complejos metálicos de 16 electrones se ilustra con la Reacción 23.72; el etileno se disocia rápidamente de $Ir(CO)Cl(\eta^2\text{-}C_2H_4)(PPh_3)_2$, pero el complejo relacionado $Ir(CO)Cl(\eta^2\text{-}C_2(CN)_4)(PPh_3)_2$ es muy estable.

$$trans\text{-}Ir(CO)Cl(PPh_3)_2 + R_2C{=}CR_2 \rightarrow Ir(CO)Cl(\eta^2\text{-}C_2R_4)(PPh_3)_2 \quad (23.72)$$

Incorporaciones recientes a la familia de los complejos alqueno son derivados de fullereno como $Rh(CO)(\eta^2\text{-}C_{60})(H)(PPh_3)_2$ $Pd(\eta^2\text{-}C_{60})(PPh_3)_2$ (Figura 23.17b) y $(\eta^5\text{-}Cp)_2Ti(\eta^2\text{-}C_{60})$. La jaula C_{60} (*véase*) funciona como un polieno con enlaces C=C localizados y en $C_{60}\{Pt(PEt_3)_2\}_6$, han experimentado adición seis enlaces C=C (distantes entre sí) de la jaula C_{60}. La Reacción 23.73 es un ejemplo de sustitución de etileno por C_{60} (se retiene el centro de 16 electrones) y la Reacción 23.74 muestra la adición al compuesto de Vaska (conversión de 16 a 18 electrones). La Ecuación 23.75 muestra la formación del primer complejo fullereno de titanio, por desplazamiento con fullereno de un alquino coordinado.

$$Pt(\eta^2\text{-}C_2H_4)(PPh_3)_2 + C_{60} \xrightarrow{-C_2H_4} Pt(\eta^2\text{-}C_{60})(PPh_3)_2 \quad (23.73)$$

$$trans\text{-}Ir(CO)Cl(PPh_3)_2 + C_{60} \rightarrow Ir(CO)Cl(\eta^2\text{-}C_{60})(PPh_3)_2 \quad (23.74)$$

$$(\eta^5\text{-}Cp)_2Ti(\eta^2\text{-}Me_3SiC{\equiv}CSiMe_3) + C_{60} \rightarrow (\eta^5\text{-}Cp)_2Ti(\eta^2\text{-}C_{60}) + Me_3SiC{\equiv}CSiMe_3 \quad (23.75)$$

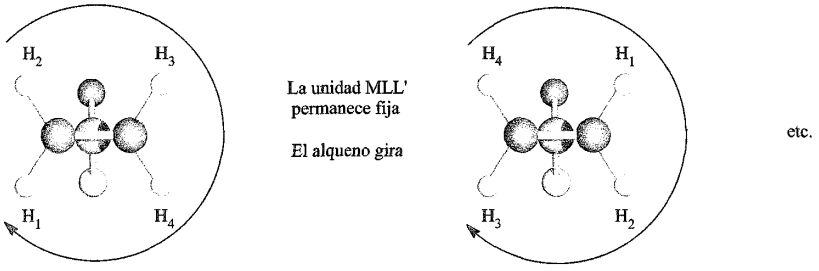
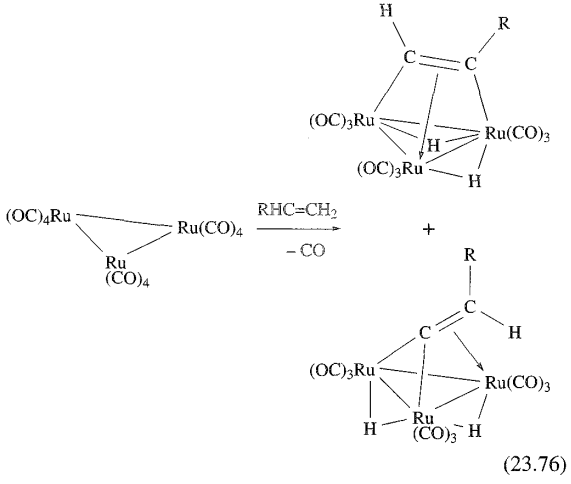


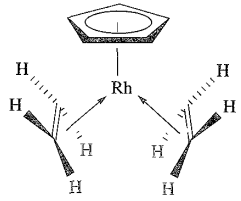
Fig. 23.18 Representación esquemática de la rotación de un ligando η^2-C_2H_4 en un complejo MLL'(η^2-C_2H_4). El complejo se mira a lo largo de una línea que conecta el centro del enlace C–C y el átomo M; el átomo M se muestra en verde. Como L y L' son *diferentes*, la rotación del alqueno intercambia los ambientes de H_1 y H_4 con H_2 y H_3.

Las reacciones de alquenos con clústers metal carbonilo pueden dar productos de sustitución sencillos, como $Os_3(CO)_{11}(\eta^2$-$C_2H_4)$ o pueden suponer la adición oxidativa de uno o más enlaces C–H. La Reacción 23.76 ilustra la reacción de $Ru_3(CO)_{12}$ con $RHC{=}CH_2$ (R = alquilo) para dar isómeros de $H_2Ru_3(CO)_9(RCCH)$ en los cuales el ligando orgánico actúa como dador de 4 electrones (una interacción π y dos σ).



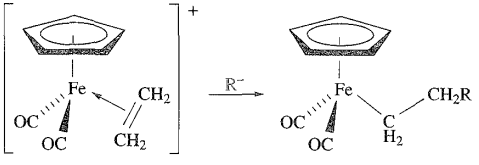
(23.76)

En disolución, los complejos alqueno son con frecuencia fluxionales y la rotación tiene lugar como se muestra en la Figura 23.18. El compuesto modelo de la figura contiene un plano especular que pasa a través de M, L y L'. El espectro ^1H limitante de *baja* temperatura muestra una resonancia para H_1 y H_4 y otra para H_2 y H_3, es decir, una imagen estática de la molécula. Al elevar la temperatura, la molécula dispone de energía suficiente para que el alqueno gire y el espectro limitante de *alta* temperatura contiene una resonancia porque H_1, H_2, H_3 y H_4 se hacen equivalentes en la escala temporal de RMN. En (η^5-Cp)Rh(η^2-$C_2H_4)_2$, se observan dos señales de protón a 233 K (los diferentes ambientes de H son rojo y negro respectivamente en **23.45**); a 373 K, los ambientes de protón se hacen equivalentes en la escala temporal de la espectroscopía RMN ya que cada ligando alqueno gira alrededor del enlace metal-ligando coordinado.



(23.45)

Los alquenos coordinados pueden ser desplazados por otros ligandos (Ecuación 23.73). A diferencia de los alquenos libres, que experimentan adiciones electrófilas, los alquenos *coordinados* son más susceptibles al ataque nucleófilo y muchas reacciones de importancia catalítica implican este mecanismo (*véase*). La Reacción 23.77 muestra que la adición de un nucleófilo, R^-, conduce a un complejo con enlace σ; el mecanismo puede implicar un ataque directo a un átomo de C del alqueno o un ataque al centro M^{d+} seguido de migración del alquilo (*véase*).



(23.77)

Ligandos alquino

Se conocen muchos complejos organometálicos mono y polinucleares. Un alquino RC≡CR tiene *dos* OM π totalmente llenos y es potencialmente un dador de 2 o 4 electrones. El enlace en un complejo alquino monometálico puede describirse de manera similar al de un complejo alqueno (*véase*), pero permitiendo la participación de los dos OM π perpendiculares. Una longitud de enlace C≡C típica en un alquino libre es 120 pm y, en complejos, se alarga hasta ≈124-137 pm dependiendo del modo de enlace. En **23.46**, la longitud de enlace C–C (124 pm) está de acuerdo con un enlace triple debilitado; el alquino está perpendicular al plano $PtCl_2L$ y ocupa una posición en la esfera de coordinación plano-cuadrada del centro de Pt(II). Un ejemplo análogo es [$PtCl_3(\eta^2$-$C_2Ph_2)]^-$ (Ecuación 23.78). En **23.47**, el alquino actúa como un dador de 4 electrones, formando un

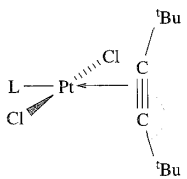
metalaciclo; la longitud de enlace C–C (132 pm) es consistente con un enlace doble. El cambio en el modo de enlace al pasar de **23.46** a **23.47** va acompañado por una disminución del ángulo de enlace C–C–C_R en el alquino. La adición de un alquino a $Co_2(CO)_8$ (Ecuación 23.79) tiene como resultado la formación de un clúster Co_2C_2 (Figura 23.19) en el cual el enlace C–C del alquino se alarga a 136 pm.

$$K_2[PtCl_4] \xrightarrow[(véase\ Figura\ 10.8)]{18\text{-corona-6}} 1/2\,[K(18\text{-corona-6})]_2[Pt_2Cl_6]$$

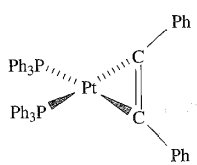
$$\downarrow PhC{\equiv}CPh \qquad (23.78)$$

$$[K(18\text{-corona-6})]^+[PtCl_3(\eta^2\text{-}C_2Ph_2)]^-$$

$$Co_2(CO)_8 + PhC{\equiv}CPh \rightarrow Co_2(CO)_6(C_2Ph_2) + 2CO \qquad (23.79)$$

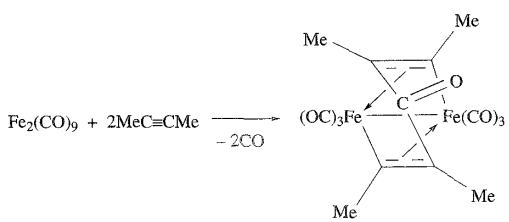


(23.46)



(23.47)

Las reacciones entre alquinos y carbonilos metálicos multinucleares dan varios tipos de productos diferentes y se observa con frecuencia el *acoplamiento* de alquinos y alquino-CO, por ejemplo la Reacción 23.80 en la cual el ligando orgánico del producto es un dador de 6 electrones (dos interacciones σ y dos π). Es difícil predecir el resultado de estas reacciones.



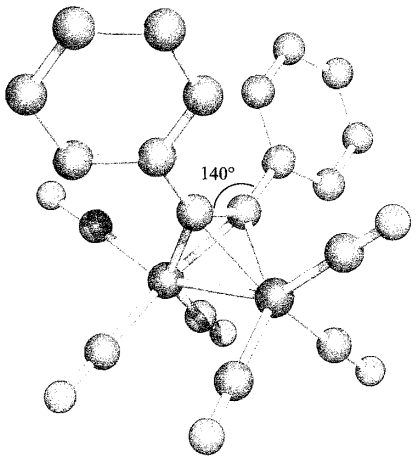
(23.80)

En disolución, los alquinos con enlace π del tipo de la estructura **23.46** experimentan rotaciones análogas a las de los alquenos.

Ejercicios de autoevaluación

1. El espectro ^{1}H-RMN en disolución de [K(18-corona-6)][$PtCl_3(\eta^2$-MeC≡CMe)] exhibe un singlete a δ 3.60 y un pseudotriplete a δ 2.11 (J 32.8 Hz). Asignar las señales y explicar el origen del «pseudotriplete». Dibujar el pseudotriplete y mostrar dónde se mide la constante de acoplamiento de 32.8 Hz.

2. El [K(18-corona-6)][$PtCl_3(\eta^2$-MeC≡CMe] reacciona con etileno para dar [K(18-corona-6)][X]. Los espectros ^{1}H- y ^{13}C-RMN del producto son los siguientes: ^{1}H-RMN: δ 3.63 (singlete), 4.46 (pseudotriplete, J 64.7 Hz); ^{13}C-RMN: δ 68.0 (pseudotriplete, J 191.8 Hz), 70.0 (singlete). Sugerir la identidad de [X]$^-$ y asignar los espectros.
[*Respuesta a ambas cuestiones: véase* D. Steinborn *et al.* (1995) *Inorg. Chim. Acta*, vol. 234, p. 47; *véase* Cuadro 19.1]



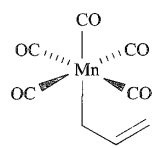
C—C en la unidad Co_2C_2 = 136pm

Fig. 23.19 Estructura (difracción de rayos X) de $Co_2(CO)_6(C_2Ph_2)$ [D. Gregson *et al.* (1983) *Acta Crystallogr., Sect. C*, vol. 39, p. 1024]. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad; código de colores: Co, azul; C, gris; O, rojo.

23.11 Complejos de alilo y 1,3-butadieno

Ligandos alilo y relacionados

Los complejos π-alilo y relacionados pueden prepararse por reacciones como 23.81-23.85; las dos últimas reacciones ilustran la formación de ligandos alilo por desprotonación de propileno coordinado y protonación de 1,3-butadieno coordinado, respectivamente. Las Reacciones 23.82 y 23.83 son ejemplos de rutas que transcurren a través de intermedios con enlace σ (por ejemplo, **23.48**) que eliminan CO.

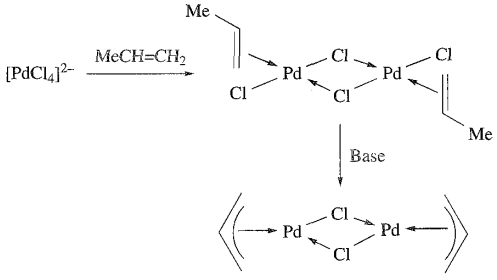


(23.48)

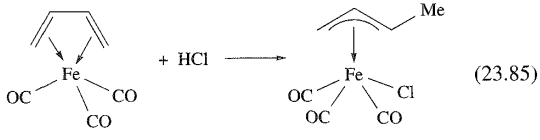
$$NiCl_2 + 2C_3H_5MgBr \xrightarrow{\text{en } Et_2O,\ 263\ K} Ni(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2 + 2MgBrCl \qquad (23.81)$$

$$Na[Mn(CO)_5] + H_2C{=}CHCH_2Cl \rightarrow Mn(\eta^3\text{-}C_3H_5)(CO)_4 + CO + NaCl \qquad (23.82)$$

$$Na[\eta^5\text{-Cp})Mo(CO)_3] + H_2C{=}CHCH_2Cl \xrightarrow{h\nu,\ \text{en THF}} (\eta^5\text{-Cp})Mo(\eta^3\text{-}C_3H_5)(CO)_2 + NaCl + CO \qquad (23.83)$$

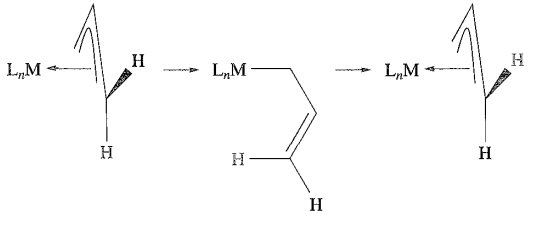


(23.84)



(23.85)

En la Figura 23.8 se mostraron los tres OM π que utilizan los ligandos π-alilo en el enlace con un centro metálico. En Mo(η^3-C_3H_5)(η^4-C_4H_6)(η^5-C_5H_5) (Figura 23.6b) la longitud de enlace Mo–C central y las dos más exteriores en la unidad Mo(η^3-C_3) son diferentes (221 y 230 pm, respectivamente). Ésta es una observación típica, por ejemplo 198 y 203 pm respectivamente para los enlaces Ni–C central y exteriores en Ni(η^3-C_3H_5)$_2$ (Figura 23.20). En este último, los dos ligandos alilo están alternados. En las Figuras 23.6b y 23.20, hay que observar la orientación de los átomos de H con respecto a los centros metálicos; los dos átomos de H en cada grupo CH_2 terminal de un ligando η^3-C_3H_5 coordinado no son equivalentes. En disolución, sin embargo, a menudo son equivalentes en la escala temporal de la espectroscopía RMN y esto puede razonarse en términos de la transposición η^3-η^1-η^3 (es decir, π-σ-π) mostrada en el Esquema 23.86. Una transposición η^3-η^1 aparece también en algunas reacciones de ligandos alilo.



(23.86)

Ligandos 1,3-butadieno y relacionados

La fotólisis de $Fe(CO)_5$ con 1,3-butadieno da el complejo **23.49**, un líquido naranja que pierde CO a temperatura ambiente para dar **23.50**, sólido amarillo estable en el aire. El dieno coordinado es difícil de hidrogenar y no experimenta las reacciones Diels-Alder características de los dienos conjugados. Los datos estructurales para **23.50** confirman que el átomo de Fe es equidistante

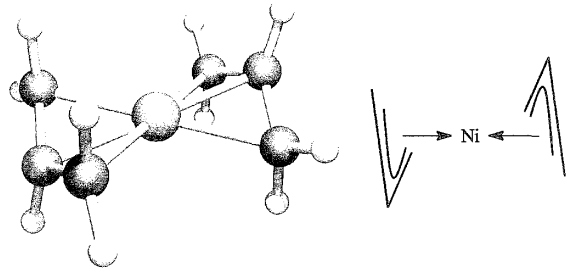
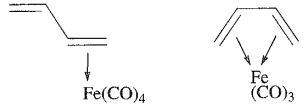


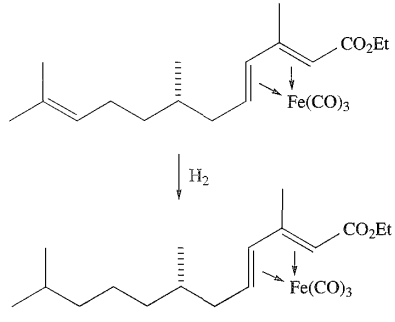
Fig. 23.20 Estructura (difracción de neutrones a 100 K) de Ni(η^3-C_3H_5)$_2$ y representación esquemática del complejo [R. Goddard *et al.* (1985) *Organometallics*, vol. 4, p. 285]. Código de colores: Ni, verde; C, gris; H, blanco.

de cada átomo de C del ligando; los esquemas de enlace para la interacción metal-ligando se estudiaron en la Sección 23.2.



(23.49) (23.50)

Los complejos tricarbonilhierro de 1,3-dienos (por ejemplo, 1,3-ciclohexadieno) juegan un papel importante en síntesis orgánica; los complejos son estables en diversas condiciones de reacción y los carbonilos de hierro no son caros. El grupo $Fe(CO)_3$ actúa como grupo protector para la función dieno (por ejemplo, frente a adiciones a los enlaces C=C), lo que permite llevar a cabo reacciones en otras partes de la molécula orgánica, como se ilustra en la Reacción 23.87.



(23.87)

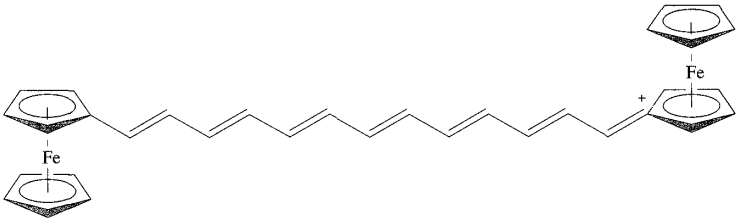
La presencia del grupo $Fe(CO)_3$ permite también llevar a cabo reacciones con *nucleófilos* en la función dieno con control de la estereoquímica; el nucleófilo solo puede atacar por el lado del dieno coordinado *lejano* al centro metálico. El ligando orgánico puede eliminarse en la etapa final de la reacción.†

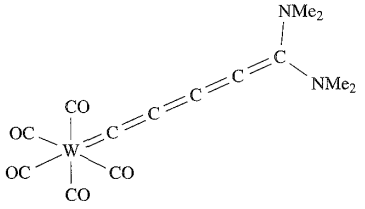
† Para una discusión detallada sobre el uso de complejos 1,3-dieno metal carbonilo en síntesis orgánica, *véase*: *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, eds E. W. Abel, F. G. A. Stone and G. Wilkinson (1995), Pergamon, Oxford, vol. 12 – Capítulo 6.2, W. A. Donaldson, p. 623, y Capítulo 6.3, A. J. Pearson, p. 637; L. R. Cox and S. V. Ley (1998) *Chemical Society Reviews*, vol. 27, p. 301 – «Complejos tricarbonilo: una aproximación al control estereoquímico acíclico».

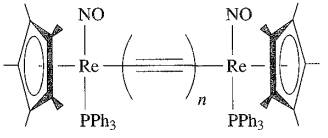
APLICACIONES

Cuadro 23.4 Cables moleculares

La capacidad de los químicos para diseñar moléculas con aplicaciones electrónicas se está haciendo realidad y los «cables moleculares» son un tema de investigación de actualidad. Un cable molecular es una molécula capaz de trasladar portadores de carga desde un extremo del cable al otro. Las moléculas con sistemas conjugados extensos son candidatos excelentes para cables moleculares porque la conjugación proporciona la comunicación electrónica necesaria entre los centros atómicos. La molécula debe poseer también un *band gap* pequeño. (Para más detalles sobre portadores de carga y *band gap*, *véase* **Sección 5.9**). Si bien las aplicaciones comerciales son todavía objetivos futuros, se ha hecho un gran avance en el diseño de cables moleculares potenciales. Las moléculas estudiadas hasta ahora incluyen moléculas orgánicas con funciones alquino conjugadas, porfirinas conectadas por unidades alquino, cadenas de tiofenos conectados y varios complejos organometálicos. Se muestran debajo ejemplos de estos últimos:







$n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$

Bibliografía adicional

H. L. Anderson (1999) *Chemical Communications*, p. 2323 – «Construcción de cables moleculares a partir de los colores de la vida: oligómeros de porfirinas conjugadas».

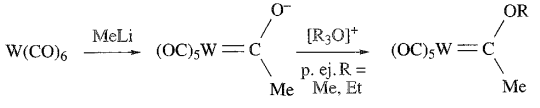
F. Paul and C. Lapinte (1998) *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 178-180, p. 431 – «Cables moleculares organometálicos y otros dispositivos en nanoescala. Un enfoque que utiliza el bloque de construcción de organohierro (dppe)Cp*Fe» (dppe = = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$).

N. Robertson and C. A. McGowan (2003) *Chemical Society Reviews*, vol. 32, p. 96 – «Comparación de cables moleculares potenciales como componentes de electrónica molecular».

M. D. Ward (1996) *Chemistry & Industry*, p. 568 – «Avances actuales en cables moleculares».

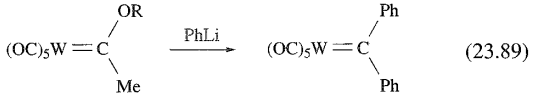
23.12 Complejos de carbeno y carbino

En la Sección 23.7, se introdujeron los complejos de carbeno y carbino al estudiar la abstracción de hidrógeno α. Las Ecuaciones 23.39 y 23.40 son ejemplos de métodos de preparación. Los carbenos pueden también prepararse por ataque nucleófilo a un átomo de C del carbonilo seguido de alquilación (Ecuación 23.88).

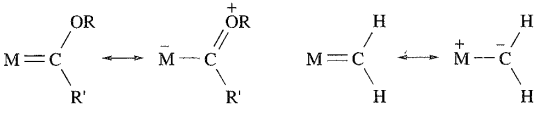


(23.88)

Los compuestos del tipo formado en reacciones como la 23.88 se denominan *carbenos tipo Fischer*; poseen un metal con estado de oxidación bajo, un heteroátomo (O en este ejemplo) y un centro carbeno *electrófilo* (es decir, susceptible de ataque por nucleófilos, por ejemplo Reacción 23.89). El par de resonancia **23.51** da una descripción del enlace para un complejo carbeno tipo Fischer.



(23.89)



(23.51) (23.52)

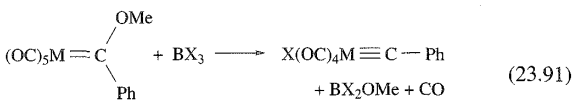
Por el contrario, los *carbenos tipo Schrock* se preparan mediante reacciones como 23.39, contienen un metal de los primeros del bloque *d* en estado de oxidación elevado y muestran carácter nucleófilo (es decir, susceptible de ataque por electrófilos, por ejemplo Reacción 23.90). El par de resonancia **23.52** describe un complejo carbeno tipo Schrock.

$$(\eta^5\text{-Cp})_2\text{MeTa}{=}\text{CH}_2 + \text{AlMe}_3 \rightarrow (\eta^5\text{-Cp})_2\overset{+}{\text{M}}\text{eT}\overset{-}{\text{a}} - \text{CH}_2\overset{-}{\text{A}}\text{lMe}_3 \qquad (23.90)$$

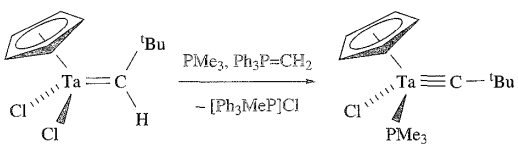
Los enlaces $M-C_{carbeno}$ en ambos complejos, tipo Fischer y Schrock, son *más largos* que los enlaces $M-C_{CO(term)}$ típicos, pero *más cortos* que los enlaces sencillos M–C típicos, por ejemplo en $(OC)_5Cr{=}C(OMe)Ph$, $Cr-C_{carbeno} = 204$ pm y $Cr-C_{CO} = 188$ pm. Esto implica un cierto carácter $\pi(d\text{-}p)$ como indican las estructuras de resonancia **23.51** y **23.52**. El sistema π puede extenderse al heteroátomo del sistema tipo Fischer, como se muestra en el diagrama **23.53**.

(23.53)

Una ruta a un complejo de carbino (alquilidino) era la Reacción 23.40; la Ecuación 23.91 ilustra el método inicial de Fischer. La abstracción de un átomo de H α de un carbeno tipo Schrock da el correspondiente complejo de carbino (Ecuación 23.92).

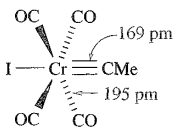


(23.91)



(23.92)

Un enlace $M-C_{carbino}$ es normalmente más corto que un enlace $M-C_{CO(term)}$, por ejemplo estructura **23.54**. El enlace múltiple puede considerarse en términos de un átomo $C_{carbino}$ con hibridación *sp*, con una interacción σ M–C (utilizando un híbrido sp_z) y dos interacciones π (utilizando los orbitales atómicos $2p_x$ y $2p_y$ de $C_{carbino}$ que se solapan con los orbitales atómicos d_{xz} y d_{yz} del metal).



(23.54)

Entre los complejos alquilidino (carbino) con grupos μ_3-CR que interaccionan con un triángulo de átomos metálicos están $Co_3(CO)_9(\mu_3\text{-CMe})$ y $H_3Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-CMe})$; el enlace en dichos compuestos se consideró en términos del principio isolobal en la Sección 23.5. Las Reacciones 23.93 y 23.94 ilustran métodos para introducir grupos μ_3-CR en clústers; el precursor de la Reacción 23.94 es insaturado y contiene un enlace Os=Os que experimenta adiciones. El método intermedio de esta reacción contiene un grupo carbeno puente que experimenta una adición oxidativa de un enlace C–H al calentar.

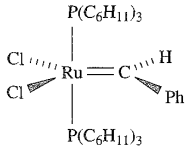
$$Co_2(CO)_8 \xrightarrow{MeCCl_3} Co_3(CO)_9CMe \qquad (23.93)$$

$$H_2Os_3(CO)_{10} \xrightarrow[-N_2]{CH_2N_2} H_2Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-}CH_2)$$

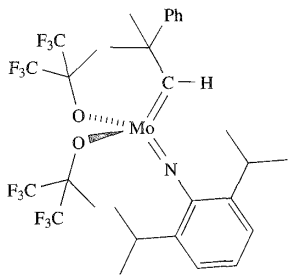
$$\xrightarrow[-CO]{\Delta} H_3Os_3(CO)_9(\mu_3\text{-CH}) \qquad (23.94)$$

En complejos de carbino mononucleares, el enlace M≡C experimenta reacciones de adición, por ejemplo adición de HCl y alquinos.

Las estructuras **25.55** (catalizador de Grubbs) y **25.56** (un complejo desarrollado por Schrock) muestran dos importantes compuestos carbeno que se utilizan como catalizadores en la *metátesis de alquenos* (*olefinas*), es decir, reacciones catalizadas por metal en las cuales los enlaces C=C se redistribuyen.† Los ejemplos incluyen polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) y metátesis con cierre de anillo (RCM). Veremos estas reacciones con detalle en la Sección 26.3.



(23.55)



(23.56)

23.13 Complejos que contienen ligandos η^5-ciclopentadienilo

El ligando ciclopentadienilo se estudió en el Capítulo 18 y en las Secciones 23.1 y 32.2. Ahora vamos a considerar ejemplos de algunos de sus complejos más importantes de metales del bloque *d*.

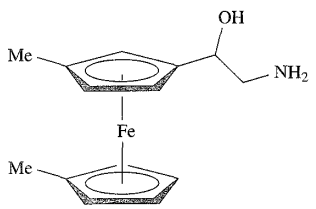
En un *complejo sándwich*, el centro metálico está situado entre dos ligandos hidrocarburo (o derivados) con enlace p. Los complejos del tipo $(\eta^5\text{-Cp})_2M$ se denominan *metalocenos*.

† Esta definición está tomada de: T. M. Trnka and R. H. Grubbs (2001) *Accounts of Chemical Research*, vol. 34, p. 18–«Desarrollo de catalizadores para metátesis de olefinas $L_2X_2Ru{=}CHR$: un caso de éxito en organometálica».

APLICACIONES

Cuadro 23.5 El medidor tipo lápiz «ExactTech»

Las propiedades redox del centro de hierro en un derivado de ferroceno similar al mostrado debajo, son la base del medidor «ExactTech» fabricado por Medisense Inc. La función del lápiz es medir los niveles de glucosa en personas con diabetes. El centro de hierro facilita la transferencia de electrones entre glucosa y glucosa oxidasa y la lectura del nivel de glucosa se obtiene en unos 30 segundos. La vida útil de un medidor tipo lápiz es de aproximadamente 4000 lecturas y la ventaja de su diseño es su facilidad de uso, que lo hace adecuado en especial para su manejo por niños que sufren de diabetes.



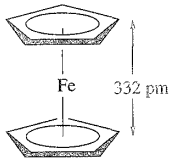
Bibliografía adicional

M. J. Green and H. A. O. Hill (1986) *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, vol. 82, p. 1237.

H. A. O. Hill (1993) «Bioelectrochemistry: Making use of the electrochemical behaviour of proteins», *NATO ASI Ser., Ser. C*, vol. 385, p. 133.

Ferroceno y otros metalocenos

El complejo ciclopentadienilo más conocido es el *compuesto sándwich* ferroceno, $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}$; es un sólido naranja (pf 393 K), diamagnético, que cumple la regla de los 18 electrones (estructura **23.25**). En fase gas, los dos anillos ciclopentadienilo están *eclipsados* (**23.27**) pero el sólido existe en varias fases en las cuales los anillos están paralelos pero con orientaciones diferentes.



(23.57)

La resolución de la estructura se ha visto dificultada por problemas de desorden. La barrera de potencial para la rotación de los dos anillos es baja y a 298 K existe movimiento incluso en estado sólido. En derivados de ferroceno con sustituyentes en los anillos Cp, la barrera para la rotación es más elevada y en $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Fe$ los dos anillos C_5 están alternados tanto en fase gas como en estado sólido. El enlace en $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}$ puede describirse en términos de interacciones entre los OM π de los ligandos (*véase*) y los orbitales atómicos 3*d* del metal (*véase*). El ferroceno se oxida (por ejemplo, con I_2 o $FeCl_3$) a ion ferrocenio azul, paramagnético, $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}]^+$. La Ecuación 23.95 da E° relativo al electrodo estándar de hidrógeno, pero el par Fc^+/Fc se utiliza normalmente como un práctico electrodo de referencia secundario, interno (es decir, E° se define como 0 V a efectos de referencia).

$$[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}]^+ + e^- \rightleftharpoons (\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}$$

$$E^\circ = +0.40\ \text{V} \qquad (23.95)$$

Se conocen los metalocenos de metales de la primera fila para V(II), Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II) y Ni(II); la Reacción 23.96 es una síntesis general para todos excepto $(\eta^5\text{- Cp})_2\text{V}$ en el que el cloruro de partida es VCl_3. La Reacción 23.97 da una síntesis alternativa para ferroceno y niqueloceno.

$$MCl_2 + 2\text{Na[Cp]} \rightarrow (\eta^5\text{-Cp})_2\text{M} + 2\text{NaCl} \qquad (23.96)$$

$$MCl_2 + 2C_5H_6 + 2Et_2NH \rightarrow (\eta^5\text{-Cp})_2\text{M} + 2[Et_2NH_2]Cl$$

$$(\text{M} = \text{Fe, Ni}) \qquad (23.97)$$

Los complejos $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{V}$ (sensible al aire, sólido violeta), $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Cr}$ (sensible al aire, sólido rojo), $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Mn}$ (sólido marrón, pirofórico cuando está finamente dividido), $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Co}$ (muy sensible al aire, sólido negro) y $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Ni}$ (sólido verde) son paramagnéticos; $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Cr}$ y $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Ni}$ tienen dos electrones desapareados. El complejo de 19 electrones $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Co}$ se oxida fácilmente al de 18 electrones, $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Co}]^+$, cuyas sales amarillas son sensibles al aire. El niqueloceno es un complejo de 20 electrones y en sus reacciones (Figura 23.21) a menudo alivia esta situación formando complejos de 18 electrones. El catión de 19 electrones $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Ni}]^+$ se forma cuando $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Ni}]$ reacciona con $[H(OEt_2)_2][B(3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3)_4]$ (*ácido de Brookhart*). En $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Ni}]$ cristalino y $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Ni}]^+[B(3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3)_4]^-$ los anillos ciclopentadienilo están eclipsados entre sí. El manganoceno, a diferencia de otros metalocenos, es dimórfico; la forma de temperatura ambiente es polimérica y análoga estructuralmente a $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Pb}$ (Figura 18.16c), mientras que la forma de alta temperatura está relacionada estructuralmente con el ferroceno.

La química del ferroceno predomina sobre la de los otros metalocenos; está comercialmente disponible y se conoce un gran número de derivados. Los anillos en $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}$ poseen carácter aromático y en la Figura 23.22 se muestra una selección de reacciones. Que la protonación ocurre en el centro de Fe(II) está indicado por la aparición de una señal a δ −2.1 en el espec-

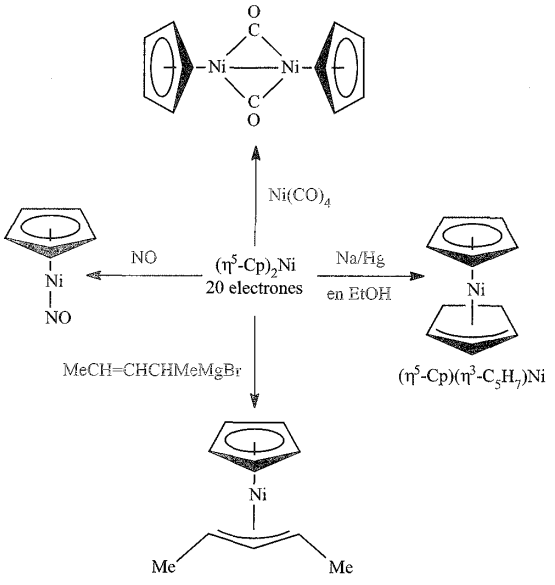
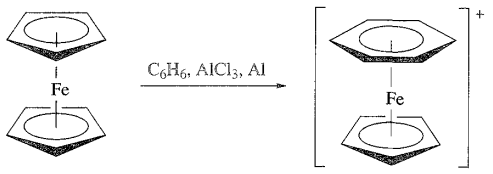


Fig. 23.21 Reacciones seleccionadas del niqueloceno, $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Ni}$.

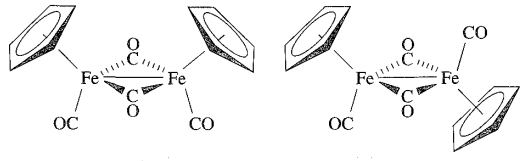
tro ^{1}H-RMN de $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{FeH}]^+$. El intercambio de un anillo η^5-Cp por un ligando η^6-areno (Ecuación 23.98) va acompañado por un cambio en la carga global de manera que el átomo de Fe sigue siendo un centro de 18 electrones.



(23.98)

$(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ y derivados

Las reacciones entre carbonilos metálicos y ciclopentadieno da normalmente complejos con ligandos mixtos, por ejemplo $Fe(CO)_5$ reacciona con C_5H_6 para dar $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$. Existen dos isómeros del $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$, *cis* (**23.58**) y *trans* (**23.59**) y ambos han sido confirmados en estado sólido. La longitud de enlace Fe–Fe (253 pm) está de acuerdo con un enlace sencillo que proporciona a cada centro de Fe 18 electrones.



(23.58) (23.59)

En disolución a 298 K, están presentes tanto la forma *cis* como la *trans* y los ligandos terminal y puente se intercambian por un

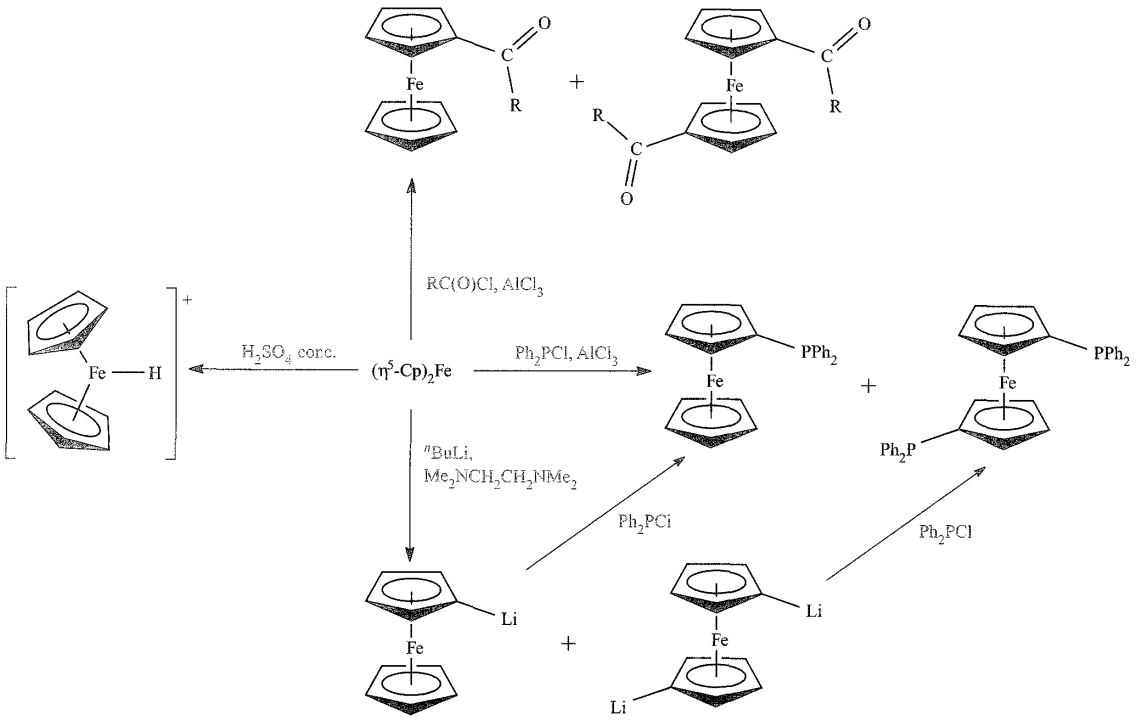
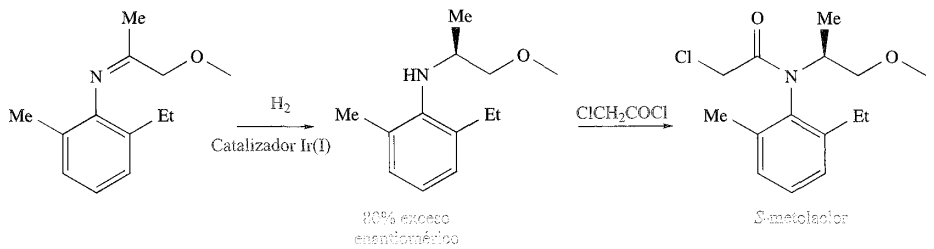


Fig. 23.22 Reacciones seleccionadas del ferroceno, $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}$.

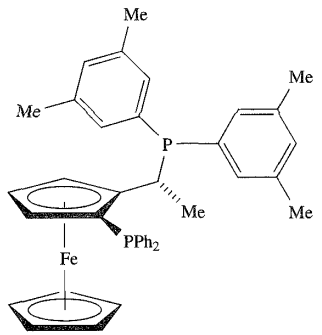
APLICACIONES

Cuadro 23.6 Enantioselectividad en la preparación del herbicida *S*-metolaclor

Anualmente, Novartis fabrica ≈10 000 toneladas del herbicida *S*-metolaclor cuya síntesis se muestra en el esquema siguiente. La clave para la enantioselectividad está en la primera etapa de *hidrogenación asimétrica.*



La etapa de hidrogenación está catalizada por un complejo de iridio(I) que contiene el ligando quiral bisfosfina ferrocenilo, mostrado a continuación. El ligando se coordina con el centro de Ir(I) a través de los dos átomos dadores *P* y el sistema catalizador completo comprende Ir(I), el ligando ferrocenilo, I^- y H_2SO_4. Un 80% ee no es tan elevado como el requerido, por ejemplo, en la síntesis de fármacos quirales pero es adecuado para la producción de un herbicida. Los catalizadores quirales desempeñan un papel fundamental para dirigir la síntesis asimétrica y el % ee es muy sensible a la elección del ligando quiral; «ee» se explica en la **Sección 26.4**. La fabricación de *S*- metolaclor proporciona un ejemplo de aplicación industrial de un ligando quiral bisfosfina ferrocenilo en *particular.*



Bibliografía adicional

Más sobre síntesis asimétrica en la **Sección 26.4**.

A. Togni (1996) *Angewandte Chemie, International Edition in English*, vol. 35, p. 1475 – «Ferrocenos quirales planos: métodos de síntesis y aplicaciones».

D. L. Lewis *et al.* (1999) *Nature*, vol. 401, p. 898 – «Influencia de los cambios medioambientales en la degradación de contaminantes quirales en suelos».

proceso intramolecular. Por encima de 308 K, tiene lugar la isomería *cis* → *trans* probablemente a través de un intermedio sin puente; el isómero *cis* puede obtenerse por cristalización a temperatura baja.

El dímero $(\eta^5\text{-Cp})_2Fe_2(CO)_4$ está disponible comercialmente y es un producto de partida valioso en la química organometálica. Las reacciones con Na o halógenos rompen el enlace Fe–Fe (Ecuaciones 23.99 y 23.100) dando reactivos organometálicos útiles, para los cuales se dan ejemplos de reacciones en las Ecuaciones 23.101-23.104.

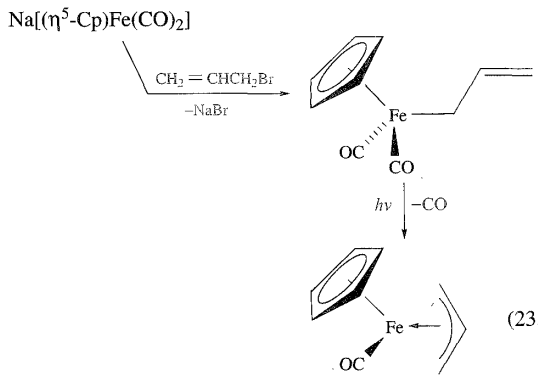
$$(\eta^5\text{-Cp})_2Fe_2(CO)_4 + 2Na \rightarrow 2Na[(\eta^5\text{-Cp})Fe(CO)_2] \quad (23.99)$$

$$(\eta^5\text{-Cp})_2Fe_2(CO)_4 + X_2 \rightarrow 2(\eta^5\text{-Cp})Fe(CO)_2X$$

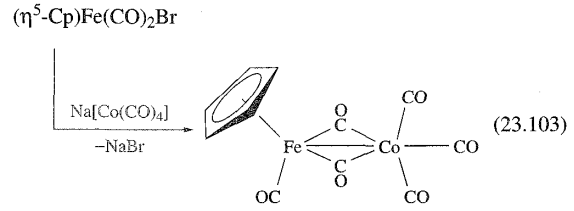
$$X = Cl, Br, I \quad (23.100)$$

$$Na[(\eta^5\text{-Cp})Fe(CO)_2] + RCl \rightarrow (\eta^5\text{-Cp})Fe(CO)_2R + NaCl$$

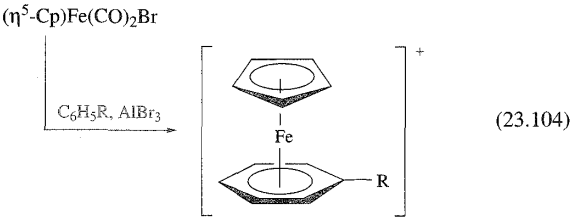
por ejemplo R = alquilo (23.101)



(23.102)



(23.103)



(23.104)

23.14 Complejos que contienen ligandos η^6 y η^7

Ligandos η^6-areno

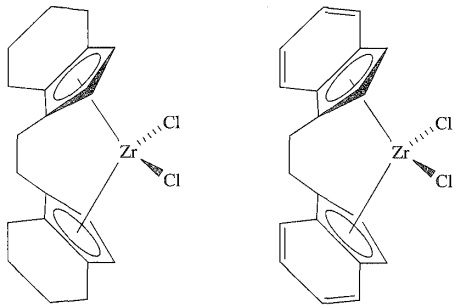
Los arenos como benceno y tolueno pueden actuar como dadores de 6 electrones π, tal como se ilustra en las Ecuaciones 23.98 y 23.104. Existe una gran variedad de complejos areno y los complejos sándwich pueden prepararse por condensación conjunta de los vapores del metal y el areno (Ecuación 23.105) o por la Reacción 23.106.

$$Cr(g) + 2C_6H_6(g) \xrightarrow[\text{calentar a 298 K}]{\text{condensación conjunta sobre la superficie a 77 K;}} (\eta^6\text{-}C_6H_6)_2Cr \qquad (23.105)$$

APLICACIONES

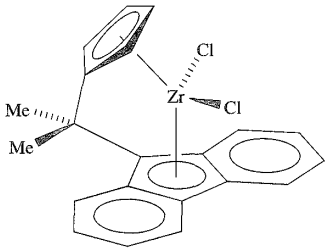
Cuadro 23.7 Derivados de circonioceno como catalizadores

El desarrollo de catalizadores tipo Ziegler-Natta (*véase* **Cuadro 18.3** y **Sección 26.7**) incluye, desde la década de 1980, el uso de derivados de circonioceno. En presencia de metilaluminoxano $[MeAl(\mu\text{-}O)]_n$ como co-catalizador, los compuestos **A**, **B** y **C** (mostrados más abajo) son catalizadores activos para la polimerización del propileno. Los compuestos **A** y **B** son quirales por la orientación relativa de las dos mitades del ligando orgánico. La mezcla racémica de **A** facilita la formación de polipropileno *isotáctico*, mientras que el uso del catalizador **C** da polipropileno *sindiotáctico* (*véase* nota a pie de página en la **Sección 26.7** para definiciones de sindiotáctico, isotáctico y atáctico). Si se utiliza $(\eta^5\text{-}Cp)_2ZrCl_2$, se produce polipropileno *atáctico*. Se dispone comercialmente de dichos catalizadores. La especie activa en el sistema catalizador es un catión del tipo general $[Cp_2ZrR]^+$ y dichos cationes se utilizan ahora directamente como catalizadores de polimerización. Formados por protonólisis, ruptura oxidativa de Zr–R o abstracción de R^- a partir de Cp_2ZrR_2 (por ejemplo, R = Me), los reactivos $[Cp_2ZrR]^+$ son catalizadores activos *sin* necesidad de añadir el co-catalizador metilaluminoxano.



A

B



C

Los derivados de circonioceno se utilizan para catalizar una variedad de reacciones orgánicas de hidrogenación y formación de enlaces C–C. En presencia de metilaluminoxano, el complejo quiral **A** cataliza hidrogenaciones asimétricas (*véase* **Sección 26.4**), siendo la especie activa un complejo catiónico hidruro de circonio.

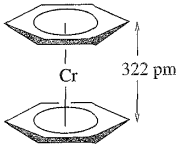
Bibliografía adicional

Encyclopeda of Reagents in Organic Synthesis (1995), ed. L. A. Paquette, Wiley, Chichester, vol. 4, p. 2445.

Comprehensive Organometallic Chemistry II (1995), eds E. W. Abel, F. G. A. Stone and G. Wilkinson, Pergamon, Oxford, vol. 4, p. 618.

$$\left.\begin{array}{l} 3CrCl_3 + 2Al + AlCl_3 + 6C_6H_6 \\ \quad \rightarrow 3[(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2Cr]^+[AlCl_4]^- \\ 2[(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2Cr]^+ + 4[OH]^- + [S_2O_4]^{2-} \\ \quad \rightarrow 2(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2Cr + 2H_2O + 2[SO_3]^{2-} \end{array}\right\} \quad (23.106)$$

Los metales del grupo 6 forman complejos de 18 electrones sensibles al aire $(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2M$ (M = Cr, Mo, W). En estado sólido, los dos anillos de benceno en $(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2Cr$ están eclipsados (**23.60**); los enlaces C–C tienen la misma longitud (142 pm) y son ligeramente más largos que en el benceno libre (140 pm). El enlace puede describirse en términos de la interacción entre los OM π de los ligandos (Figura 23.23) y los orbitales atómicos 3*d* del metal, en la que los OM π ocupados de los ligandos actúan como dadores y los OM vacíos funcionan como aceptores.



(23.60)

Sorprendentemente, el complejo marrón de Cr se oxida fácilmente con I_2 al de 17 electrones, amarillo, estable al aire, $[(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2Cr]^+$. La facilidad de oxidación de $(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2Cr$ le impide experimentar reacciones de sustitución electrófila. Los electrófilos oxidan $(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2Cr$ a $[(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2Cr]^+$ que no sigue reaccionando. El derivado de litio $(\eta^6\text{-}C_6H_5Li)_2Cr$ puede prepararse por reacción de $(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2Cr$ con ^{n}BuLi (compárese con la litiación del ferroceno, Figura 23.22) y es precursor de otros derivados.

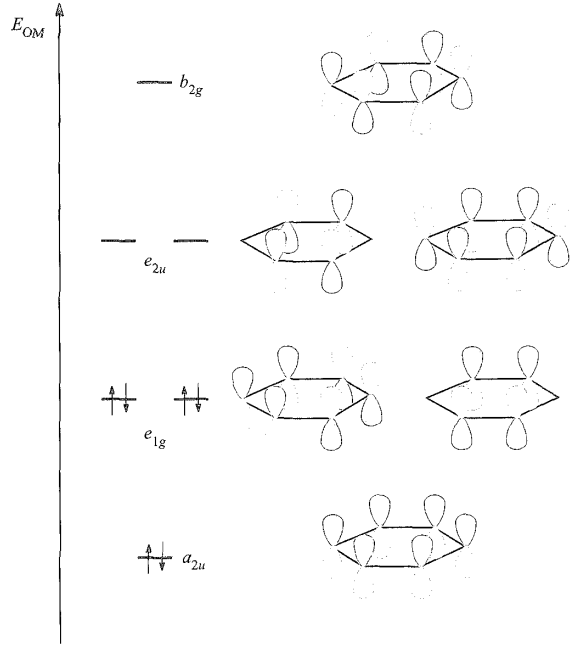
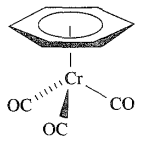


Fig. 23.23 Orbitales moleculares π de C_6H_6; la escala de energía es arbitraria. Los indicadores de simetría se aplican a C_6H_6 D_{6h}; estos indicadores no son aplicables al ligando en un complejo con otra simetría.



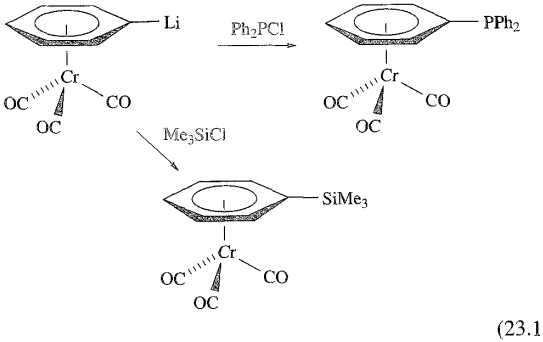
(23.61)

La reacción de $Cr(CO)_6$ o $Cr(CO)_3(NCMe)_3$ con benceno da el *complejo medio-sándwich* $(\eta^6\text{-}C_6H_6)Cr(CO)_3$ (**23.61**) y los complejos relacionados pueden prepararse análogamente. La unidad $Cr(CO)_3$ en complejos $(\eta^6\text{-areno})Cr(CO)_3$ retira electrones del ligando areno haciéndolo *menos* susceptible al ataque electrófilo que el areno libre, pero *más* susceptible al ataque por nucleófilos (Reacción 23.107).

$$(\eta^6\text{-}C_6H_5Cl)Cr(CO)_3 + NaOMe \rightarrow (\eta^6\text{-}C_6H_5OMe)Cr(CO)_3 + NaCl \quad (23.107)$$

Como en $(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2Cr$, el ligando benceno en $(\eta^6\text{-}C_6H_6)Cr(CO)_3$ puede ser litiado (Ecuación 23.108) y después derivatizado (Esquema 23.109). La reactividad de los complejos medio-sándwich no está limitada a las posiciones del ligando con enlace π: la Ecuación 23.110 es un ejemplo de sustitución de un ligando CO por PPh_3.

$$(\eta^6\text{-}C_6H_6)Cr(CO)_3 \xrightarrow[\text{con } Me_2NCH_2CH_2NMe_2]{^n\text{BuLi}} (\eta^6\text{-}C_6H_5Li)Cr(CO)_3 \quad (23.108)$$



(23.109)

$$(\eta^6\text{-}C_6H_6)Cr(CO)_3 + PPh_3 \xrightarrow{h\nu} (\eta^6\text{-}C_6H_6)Cr(CO)_2(PPh_3) + CO \quad (23.110)$$

Cicloheptatrieno y ligandos derivados

El cicloheptatrieno (**23.62**) puede actuar como dador de 6 electrones π y en su reacción con $Mo(CO)_6$ forma $(\eta^6\text{-}C_7H_8)Mo(CO)_3$. La estructura en estado sólido de este complejo (Figura 23.24a) confirma que el ligando se coordina como un trieno, estando el anillo doblado con el grupo CH_2 inclinado hacia fuera

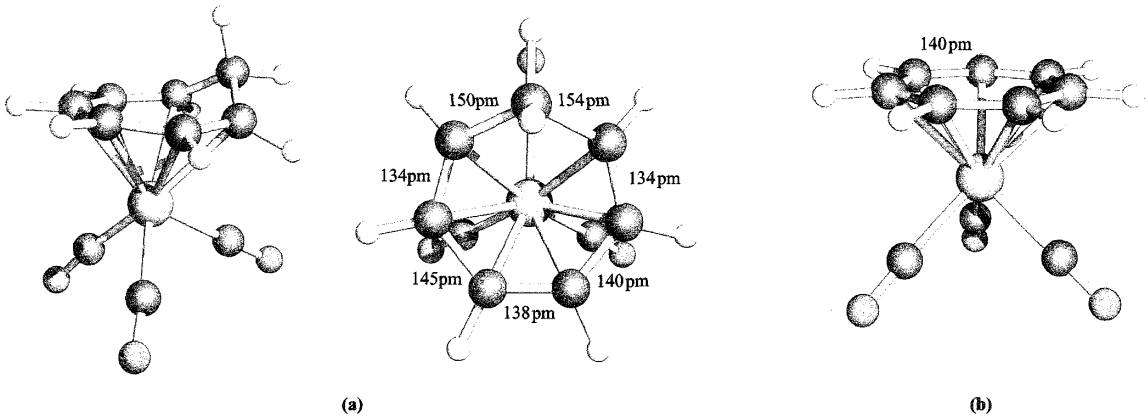
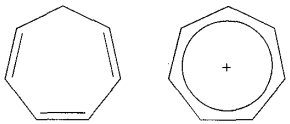
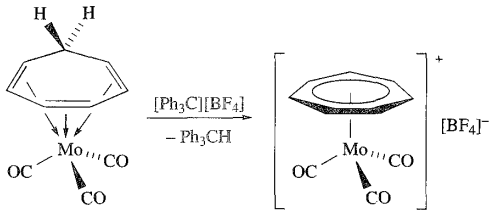


Fig. 23.24 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $[(\eta^6\text{-}C_7H_8)Mo(CO)_3]$ [J. D. Dunitz *et al.* (1960) *Helv. Chim. Acta*, vol. 43, p. 2188] y (b) $[(\eta^7\text{-}C_7H_7)Mo(CO)_3]^+$ en la sal de $[BF_4]$ [G. R. Clark *et al.* (1973) *J. Organomet. Chem.*, vol. 50, p. 185]. Código de colores: Mo, naranja; C, gris; O, rojo; H, blanco.

del centro metálico. La Reacción 23.111 muestra la abstracción de H^- del η^6-C_7H_8 coordinado para dar el ion plano $[\eta^7\text{-}C_7H_7]^+$, **23.63** (catión cicloheptatrienilo),† que tiene un sistema aromático π y retiene la capacidad del cicloheptatrieno para actuar como dador de 6 electrones π.



(23.62) (23.63)

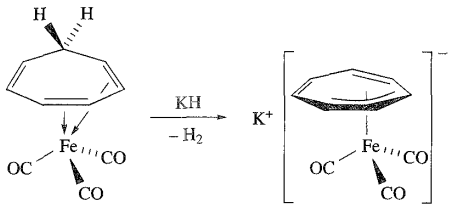


(23.111)

La planaridad del ligando $[C_7H_7]^+$ se ha confirmado en la estructura del ion $[(\eta^7\text{-}C_7H_7)Mo(CO)_3]^+$ (Figura 23.24b); todas las distancias de enlace son cercanas a 140 pm a diferencia de la variación observada en $(\eta^6\text{-}C_7H_8)Mo(CO)_3$ (Figura 23.24a).

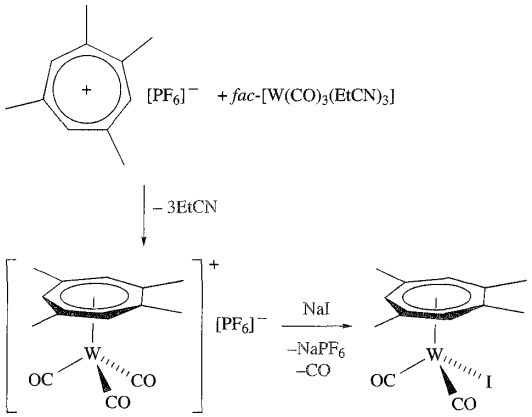
En el complejo $(\eta^4\text{-}C_7H_8)Fe(CO)_3$, el cicloheptatrieno actúa como un dieno, proporcionando al centro de Fe(0) los 18 electrones necesarios. La Ecuación 23.112 muestra que la desprotonación genera un ligando coordinado $[C_7H_7]^-$ que se enlaza en un modo η^3, lo que permite al metal retener 18 electrones. A temperatura ambiente, el ligando $[C_7H_7]^-$ es fluxional y, en la escala temporal de la espectroscopía RMN, la unidad $Fe(CO)_3$ «visita» de hecho cada átomo de carbono.

† El nombre no sistemático para el catión cicloheptatrienilo es *catión tropilio*.

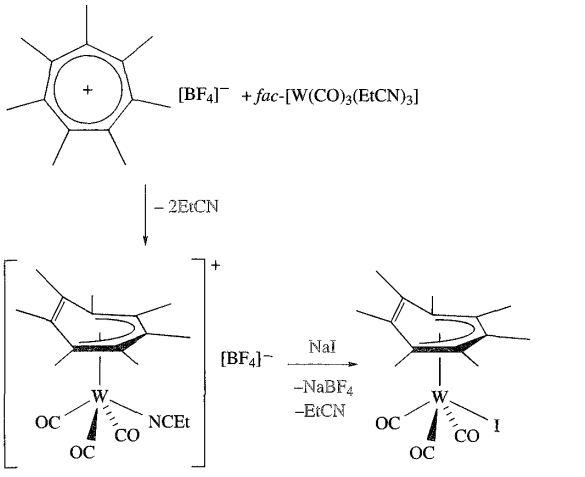


(23.112)

En $[C_7Me_7][BF_4]$, el catión es *no plano* como resultado del impedimento estérico de los grupos metilo. La introducción de sustituyentes metilo afecta al modo en el que $[C_7R_7]^+$ (R = H o Me) se coordina con el centro metálico. Los Esquemas 23.113 y 23.114 muestran dos reacciones relacionadas que conducen a diferentes tipos de productos; el anillo C_7 adopta un modo η^7 en ausencia de impedimento estérico y un modo η^5 cuando los grupos metilo están estéricamente congestionados. El diferente número de ligandos EtCN o CO en los productos de los dos esquemas concuerda con que el centro de W cumpla la regla de los 18 electrones.



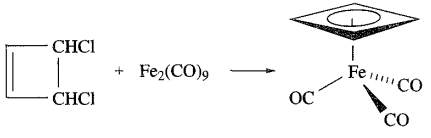
(23.113)



(23.114)

23.15 Complejos que contienen el ligando η^4-ciclobutadieno

El ciclobutadieno, C_4H_4, es anti-aromático (es decir, no tiene $4n + 2$ electrones π) y polimeriza fácilmente. Sin embargo, puede estabilizarse por coordinación con un centro metálico en bajo estado de oxidación. $(\eta^4\text{-}C_4H_4)Fe(CO)_3$ cristalino, amarillo, se prepara por la Reacción 23.115 y su estructura en estado sólido (Figura 23.25a) muestra que (a diferencia del ligando libre en el cual los dobles enlaces están localizados) los enlaces C–C en C_4H_4 coordinado son de la misma longitud.



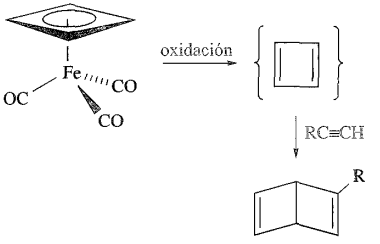
(23.115)

Un ligando C_4H_4 con la geometría que presenta en sus complejos, es decir, un esqueleto C_4 *cuadrado*, tiene los OM π que se muestran en la Figura 23.25b y es *paramagnético*. Sin embargo, $(\eta^4\text{-}C_4H_4)Fe(CO)_3$ es *diamagnético* y esto es una prueba del apareamiento de electrones entre ligando y metal: un fragmento $Fe(CO)_3$ C_{3v} tiene también dos electrones desapareados (Figura 23.14).

Los complejos de ciclobutadieno pueden formarse también por cicloadición de alquinos, como en la Reacción 23.116.

$$2PdCl_2(NCPh)_2 + 4PhC{\equiv}CPh \rightarrow (\eta^4\text{-}C_4Ph_4)ClPd(\mu\text{-}Cl)_2PdCl(\eta^4\text{-}C_4Ph_4) \qquad (23.116)$$

En sus reacciones, el ciclobutadieno *coordinado* exhibe carácter aromático y experimenta sustitución electrófila, por ejemplo acilación de Friedel-Crafts. Una aplicación sintética de $(\eta^4\text{-}C_4H_4)Fe(CO)_3$ en química orgánica es como fuente estable de ciclobutadieno; la oxidación libera el ligando haciéndolo disponible para la reacción, por ejemplo, con alquinos como en el Esquema 23.117.



(23.117)

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ☐ compuesto organometálico
- ☐ hapticidad de un ligando

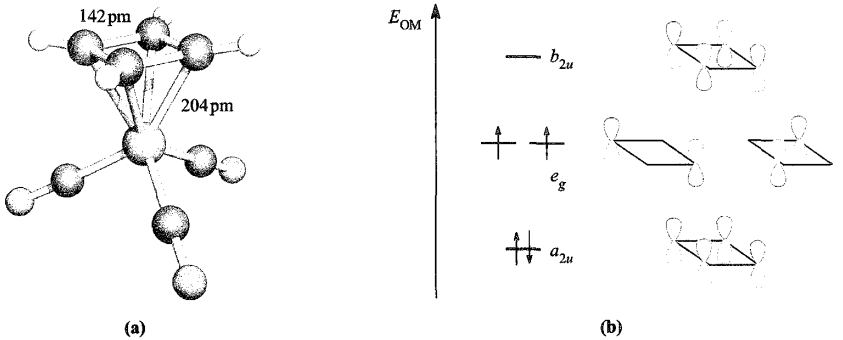


Fig. 23.25 (a) Estructura (difracción de rayos X) de $(\eta^4\text{-}C_4H_4)Fe(CO)_3$ [P. D. Harvey *et al.* (1988) *Inorg. Chem.*, vol. 27, p. 57]. (b) Orbitales moleculares π de C_4H_4 en el cual la geometría del ligando es la de sus complejos, es decir, un esqueleto C_4 *cuadrado*; los indicadores de simetría se aplican a C_4H_4 D_{4h}; estos indicadores no son aplicables al ligando en un complejo con otra simetría. Código de colores: Fe, verde; C, gris; O, rojo; H, blanco.

- modelo Dewar-Chatt-Duncanson
- efecto sinérgico
- ángulo cónico de Tolman
- regla de los 18 electrones
- clúster poliédrico condensado
- principio isolobal
- teoría de los pares de electrones del esqueleto poliédrico (PSEPT)
- principio de los topes (en las reglas de Wade)
- recuento total de electrones de valencia (para esqueletos metálicos)
- carbonilación reductiva
- sustitución de ligandos
- adición oxidativa
- ortometalación
- eliminación reductiva
- migración de alquilo e hidrógeno
- inserción de CO
- eliminación de hidrógeno β
- interacción M–H–C agóstica
- abstracción de hidrógeno a
- carbeno (alquilideno)
- carbino (alquilidino)
- complejo sándwich
- metaloceno
- complejo medio-sándwich

Bibliografía adicional

M. Bochmann (1994) *Organometallics 1: Complexes with Transition Metal-Carbon σ-Bonds*, Oxford University Press, Oxford – Este libro y el que le acompaña (*véase* más abajo) dan un introducción concisa a la química organometálica.

M. Bochmann (1994) *Organometallics 2: Complexes with Transition Metal-Carbon π-Bonds*, Oxford University Press, Oxford – *véase* más arriba.

Ch. Elschenbroich and A. Salzer (1992) *Organometallics*, 2nd edn, Wiley-VCH, Weinheim – Excelente texto que cubre la química organometálica de los metales de los grupos principales y de los de transición.

G. Frenking (2001) *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 635, p. 9 – Un análisis del enlace en los complejos de los metales del bloque *d* incluyendo carbonilos, que considera la importancia relativa de la contribución σ, π y también electrostática, al enlace metal-ligando.

A. F. Hill (2002) *Organotransition Metal Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge – Texto básico, detallado y bien organizado que complementa el tratamiento hecho en este capítulo.

R. B. King, ed. (1994) *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester – La química organometálica de todos los metales del bloque *d* tratados se da en artículos separados con el nombre del elemento.

S. Komiya, ed. (1997) *Synthesis of Organometallic Compounds: A Practical Guide*, Wiley-VCH, Weinheim – Libro que hace hincapié en los métodos de síntesis y manejo de compuestos sensibles al aire.

P. L. Pauson (1993) «Organo-iron compounds» en *Chemistry of Iron*, ed. J. Silver, Blackie Academic, Glasgow, p. 73 – Un buen resumen de la química del ferroceno y de otros complejos organohierro.

R. R. Schrock (2001) *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, p. 2541 – Perspectiva general de los «Enlaces múltiples metal de transición-carbono».

A. Togni and R. L. Halterman, eds (1998) *Metallocenes*, Wiley-VCH, Weinheim – Un libro en dos volúmenes que cubre la síntesis, reactividad y aplicaciones de los metalocenos.

A. Togni and T. Hayashi, eds (1995) *Ferrocenes. Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, Wiley-VCH, Weinheim – Excelente estudio de las aplicaciones del ferroceno.

G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel, eds (1982) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford – Serie de volúmenes que revisa la bibliografía hasta $\approx$1981.

G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel, eds (1995) *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon, Oxford – Actualización de la colección anterior de volúmenes que proporciona un excelente acceso a la bibliografía.

H. Willner and F. Aubke (1997) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 36, p. 2403 – Revisión de los cationes carbonilo binarios de metales de los grupos 8 al 12.

Clusters organometálicos de los metales del bloque *d*

C. E. Housecroft (1996) *Metal-Metal Bonded Carbonyl Dimers and Clusters*, Oxford University Press, Oxford.

D. M. P. Mingos and D. J. Wales (1990) *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.

D. F. Shriver, H. D. Kaesz and R. D. Adams, eds (1990) *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, VCH, New York.

M. D. Vargas and J. N. Nicholls (1986) «Clusters de elevada nuclearidad: Síntesis y reactividad» en *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, vol. 30, p. 123.

Fluxionalidad en complejos organometálicos y usos de la espectroscopía de RMN

J. W. Faller (1994) «Falta de rigidez estereoquímica de complejos organometálicos» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 7, p. 3914.

B. E. Mann (1982) «Compuestos organometálicos no rígidos» en *Comprehensive Organometallic Chemistry*, eds G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel, Pergamon, Oxford, vol. 3, p. 89.

W. von Phillipsborn (1999) *Chemical Society Reviews*, vol. 28, p. 95 – «Exploración de la estructura y reactividad organometálica por espectroscopía RMN de metales de transición».

Problemas

23.1 (a) Explicar el significado de la siguiente notación: μ-CO; μ_4-PR; η^5-C_5Me_5; η^4-C_6H_6; μ_3-H. (b) ¿Por qué puede considerarse que los ligandos ciclopentadienilo y CO son versátiles en sus modos de enlace? (c) ¿Es PPh_3 un «ligando versátil»?

23.2 ¿Qué es un efecto sinérgico y cómo se relaciona con el enlace metal-carbonilo?

23.3 Comentar los siguientes hechos:
(a) Los espectros IR de $[V(CO)_6]^-$ y $Cr(CO)_6$ muestran absorciones a 1859 y 1981 cm^{-1}, respectivamen-

te, asignadas a ν_{CO} y 460 y 441 cm^{-1} asignadas a ν_{MC}.
(b) Los ángulos cónicos de Tolman de PPh_3 y P(4-$MeC_6H_4)_3$ son ambos 145°, pero el de P(2-$MeC_6H_4)_3$ es 194°.
(c) Antes de la reacción con PPh_3, $Ru_3(CO)_{12}$ puede tratarse con Me_3NO en MeCN.
(d) En el complejo $[Os(en)_2(\eta^2\text{-}C_2H_4)(\eta^2\text{-}C_2H_2)]^{2+}$ el ángulo de enlace Os-C_{etino}-H_{etino} es 127°.

23.4 (a) Dibujar una estructura correspondiente a la fórmula $[(CO)_2Ru(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}CO)(\mu\text{-}Me_2PCH_2PMe_2)_2Ru(CO)_2]^+$. (b) El espectro ^{1}H-RMN del complejo del apartado (a) contiene un quintuplete centrado a δ −10.2. Asignar la señal y explicar el origen de la multiplicidad observada.

23.5 Razonar las siguientes observaciones.
(a) Al formarse $[IrBr(CO)(\eta^2\text{-}C_2(CN)_4)(PPh_3)_2]$, el enlace C–C en $C_2(CN)_4$ se alarga de 135 a 151 pm.
(b) Durante la fotólisis de $Mo(CO)_5(THF)$ con PPh_3, una señal en el espectro ^{31}P-RMN a δ −6 desaparece y es sustituida por una a δ +37.
(c) Al pasar de $Fe(CO)_5$ a $Fe(CO)_3(PPh_3)_2$, las absorciones en el espectro IR a 2025 y 2000 cm^{-1} son reemplazadas por bandas a 1944, 1886 y 1881 cm^{-1}.

23.6 Dibujar un esquema de enlace (similar al de la Figura 23.7b) para la interacción de un ligando η^3-alilo con un centro metálico en bajo estado de oxidación.

23.7 Demostrar que los centros metálicos de los complejos siguientes cumplen la regla de los 18 electrones:
(a) $(\eta^5\text{-Cp})Rh(\eta^2\text{-}C_2H_4)(PMe_3)$;
(b) $(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Rh(\mu\text{-Cl})_2Rh(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2$;
(c) $Cr(CO)_4(PPh_3)_2$;
(d) $Fe(CO)_3(\eta^4\text{-}CH_2CHCHCH_2)$;
(e) $Fe_2(CO)_9$;
(f) $[HFe(CO)_4]^-$;
(g) $[(\eta^5\text{-Cp})CoMe(PMe_3)_2]^+$;
(h) $RhCl(H)_2(\eta^2\text{-}C_2H_4)(PPh_3)_2$.

23.8 La reacción de $Fe(CO)_5$ con $Na_2[Fe(CO)_4]$ en THF da la sal $Na_2[\mathbb{A}]$ y CO. El espectro Raman de $[Et_4N]_2[\mathbb{A}]$ muestra una absorción a 160 cm^{-1} asignada a un enlace Fe–Fe sin puente. Sugerir la identidad y estructura de $[\mathbb{A}]^{2-}$.

23.9 Sugerir posibles estructuras para el catión de $[Fe_2(NO)_6][PF_6]_2$ y establecer cómo se podría distinguir entre ellas experimentalmente.

23.10 Comentar las siguientes observaciones:
(a) En el espectro IR de $MeCH{=}CH_2$ libre, $\bar{\nu}_{C=C}$ aparece a 1652 cm^{-1}, pero en el complejo $K[PtCl_3(\eta^2\text{-MeCH}{=}CH_2)]$ la absorción correspondiente está a 1504 cm^{-1}.
(b) A 303 K, el espectro ^{1}H-RMN de $(\eta^5\text{-Cp})(\eta^1\text{-Cp})Fe(CO)_2$ muestra dos singletes.

23.11 Utilizar las reglas de Wade (PSEPT) para sugerir estructuras para $Os(CO)_{21}$ y $[Os_8(CO)_{22}]^{2-}$.

23.12 Para cada uno de los siguientes clústers, confirmar que el recuento total de electrones de valencia es consistente con el esqueleto adoptado por la jaula metálica: (a) $[Ru_6(CO)_{18}]^{2-}$, octaedro; (b) $H_4Ru_4(CO)_{12}$, tetraedro; (c) $Os_5(CO)_{16}$, bipirámide trigonal; (d) $Os_4(CO)_{16}$, cuadrado; (e) $Co_3(CO)_9(\mu_3\text{-CCl})$, triángulo; (f) $H_2Os_3(CO)_9(\mu_3\text{-PPh})$, triángulo; (g) $HRu_6(CO)_{17}B$, octaedro; (h) $Co_3(\eta^5\text{-Cp})_3(CO)_3$, triángulo; (i) $Co_3(CO)_9Ni(\eta^5\text{-Cp})$, tetraedro.

23.13 (a) $Os_5(CO)_{18}$ tiene un esqueleto metálico que consiste en tres triángulos que comparten lados (una estructura de *balsa*). Demostrar que el recuento de electrones de valencia para esta balsa es consistente con el número disponible. (b) La Figura 23.26 muestra el núcleo metálico de $[Ir_8(CO)_{22}]^{2-}$. ¿Cuál sería el esquema de recuento de electrones apropiado para este clúster?

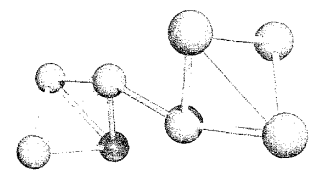


Fig. 23.26 Figura para el Problema 23.13b.

23.14 Sugerir los productos de las siguientes reacciones y dar estructuras probables para los productos: (a) $Fe(CO)_5$ irradiado con C_2H_4; (b) $Re_2(CO)_{10}$ con Na/Hg; (c) $Na[Mn(CO)_5]$ con ONCl; (d) $Na[Mn(CO)_5]$ con H_3PO_4; (e) $Ni(CO)_4$ con PPh_3.

23.15 En la Sección 23.7 establecimos que la distribución de productos en la Figura 23.15 está de acuerdo con la migración del grupo Me y no con un mecanismo que suponga el movimiento del CO «insertado». Confirmar que esto es así determinando la distribución de productos para este último mecanismo y comparándola con la del primero.

23.16 Poner ejemplos que ilustren lo que significa: (a) adición oxidativa, (b) eliminación reductiva, (c) abstracción de hidrógeno α, (d) eliminación de hidrógeno β, (e) migración de alquilo y (f) ortometalación.

23.17 Analizar las siguientes afirmaciones:
(a) Los complejos $Fe(CO)_3L$ donde L es un 1,3-dieno tienen aplicación en síntesis orgánica.
(b) Los fullerenos C_{60} y C_{70} forman una serie de complejos organometálicos.
(c) $Mn_2(CO)_{10}$ y C_2H_6 están relacionados por el principio isolobal.

23.18 Explicar por qué se hace referencia al Esquema 23.86 para explicar la equivalencia de los átomos de H de cada grupo CH_2 terminal en un ligando η^3-alilo, en lugar de un proceso que implique la rotación alrededor del eje de coordinación metal-ligando.

23.19 Consultando el Cuadro 18.2, desarrollar un esquema de enlace cualitativo para $(\eta^5\text{-Cp})_2Fe$.

23.20 Sugerir productos en las siguientes reacciones: (a) exceso de $FeCl_3$ con $(\eta^5\text{-Cp})_2Fe$; (b) $(\eta^5\text{-Cp})_2Fe$ con PhC(O)Cl en presencia de $AlCl_3$; (c) $(\eta^5\text{-Cp})_2Fe$ con tolueno en presencia de Al y $AlCl_3$; (d) $(\eta^5\text{-Cp})_2Fe(CO)_2Cl$ con $Na[Co(CO)_4]$.

23.21 En la reacción del ferroceno con MeC(O)Cl y $AlCl_3$, ¿cómo podría distinguirse entre los productos $Fe(\eta^5\text{-}C_5H_4C(O)Me)_2$ y $(\eta^5\text{-Cp})Fe(\eta^5\text{-}C_5H_4C(O)Me)$ por métodos que no sean el análisis elemental y la cristalografía de rayos X?

23.22 La reacción de $[(C_6Me_6)RuCl_2]_2$ (**A**) con C_6Me_6 en presencia de $AgBF_4$ da $[(C_6Me_6)_2Ru][BF_4]_2$ que contiene el catión **B**. El tratamiento de este compuesto con Na en NH_3 líquido da un complejo neutro de Ru(0), **C**. Sugerir la estructura de **A**, **B** y **C**.

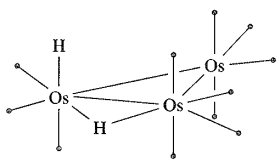
23.23 (a) Sugerir la estructura de los complejos $LFe(CO)_3$ donde L = 2,5-norbornadieno (**23.21**) o cicloheptatrieno. (b) ¿Cómo se ve afectado el modo de enlace del ligando cicloheptatrieno al pasar de $LFe(CO)_3$ a $LMo(CO)_3$? (c) Para L = cicloheptatrieno, ¿qué producto sería de esperar en la reacción de $LMo(CO)_3$ y $[Ph_3C][BF_4]$?

23.24 Describir el enlace en $(\eta^4\text{-}C_4H_4)Fe(CO)_3$, explicando el diamagnetismo del complejo.

Problemas generales

23.25 Comentar cada una de las siguientes afirmaciones.
(a) $Re_2(CO)_{10}$ adopta una conformación alternada en estado sólido, mientras que $[Re_2Cl_8]^{2-}$ adopta una conformación eclipsada.
(b) En aniones del tipo $[M(CO)_4]^{n-}$, $n = 1$ para M = Co, pero $n = 2$ para M = Fe.
(c) La reacción de cloruro de benzoilo con $[(Ph_3P)_2N][HCr(CO)_5]$, que ha sido tratado primero con MeOD, produce PhCDO.

23.26 (a) Confirmar que $H_2Os_3(CO)_{11}$ tiene suficientes electrones de valencia para adoptar un esqueleto metálico triangular. ¿Afectan los modos de enlace de los ligandos CO y H al recuento total de electrones de valencia? Comentar el hecho de que $H_2Os_3(CO)_{10}$ también tiene un núcleo Os_3 triangular.
(b) El espectro ^{1}H-RMN del $H_2Os_3(CO)_{11}$ en tolueno deuterado a 183 K muestra dos señales principales (integral relativa 1 : 1) a δ −10.46 y −20.25; ambas son dobletes con J = 2.3 Hz. Las señales se asignan a los átomos de H terminal y puente, respectivamente, en la estructura que se muestra a continuación:



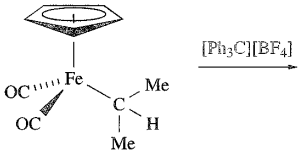
• = CO

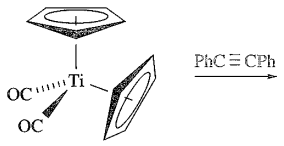
El espectro ^{1}H-RMN exhibe también dos pares de señales poco intensas: δ −12.53 y −18.40 (ambas dobletes, J = 17.1 Hz) y δ −8.64 y −19.42 (acoplamiento sin resolver). Estas señales se asignan a otros dos isómeros del $H_2Os_3(CO)_{11}$. A partir de otros experimentos de espectroscopía RMN, se puede demostrar que los dos átomos de H en cada isómero están unidos al mismo centro de Os. Sugerir estructuras de los isómeros minoritarios consistentes con los datos de espectroscopía RMN.

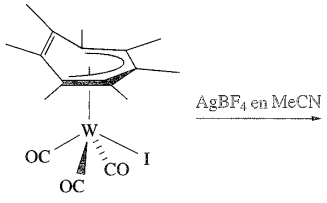
23.27 (a) El clúster $H_3Os_6(CO)_{16}B$ contiene un átomo B intersticial y tiene una jaula Os_6 que proviene de una bipirámide pentagonal a la que le falta un vértice ecuatorial. Comentar esta estructura en términos de las reglas de Wade y del recuento total de electrones de valencia para el clúster.
(b) Describir el enlace en $[Ir(CO)_6]^{3+}$ y compararlo con el del compuesto isoelectrónico $W(CO)_6$. ¿En qué es de esperar que difiera el espectro IR de estas especies en la región de tensión de carbonilo?

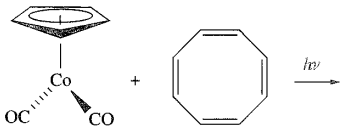
23.28 La reducción de $Ir_4(CO)_{12}$ con Na en THF da la sal $Na[Ir(CO)_x]$ (**A**) que tiene una absorción fuerte en el espectro IR (disolución de THF) a 1892 cm^{-1}. La reducción de **A** con Na en NH_3 líquido seguida de adición de Ph_3SnCl y Et_4NBr da $[Et_4N][\mathbf{B}]$ como compuesto que contiene iridio; se pierde CO durante la reacción. El análisis elemental de $[Et_4N][\mathbf{B}]$ muestra que contiene 51.1% C, 4.55% H y 1.27% N. El espectro IR de $[Et_4N][\mathbb{B}]$ muestra una absorción fuerte en la zona de carbonilo a 1924 cm^{-1} y el espectro ^{1}H-RMN en disolución exhibe multipletes entre δ 7.1 y 7.3 (30 H), un cuadruplete a δ 3.1 (8 H) y un triplete a δ 1.2 (12 H). Sugerir la estructura de **A** y $[\mathbf{B}]^-$. Comentar la posible isomería de $[\mathbf{B}]^-$ y la preferencia por un isómero en particular.

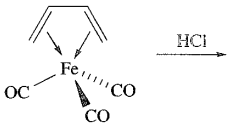
23.29 Sugerir posibles productos para las siguientes reacciones:

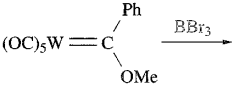
a) 

b) 

c) 

d) 

e) 

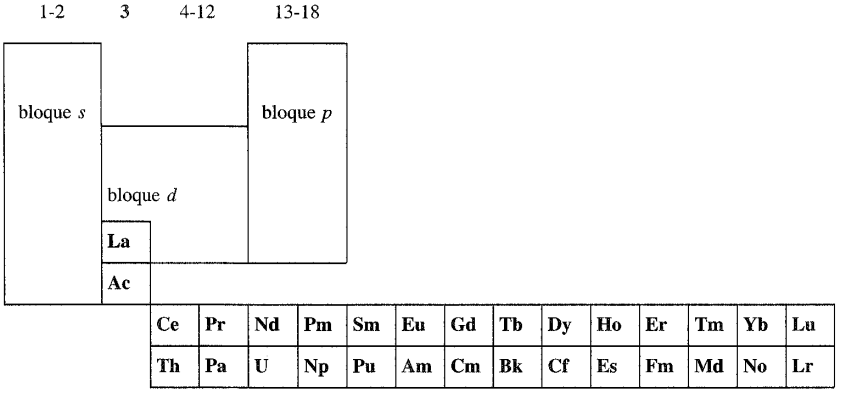
f) 

Capítulo 24

Los metales del bloque *f*: lantánidos y actínidos

TEMAS

- Orbitales *f*
- Estados de oxidación
- Tamaño de átomos e iones y contracción de los lantánidos
- Propiedades espectroscópicas y magnéticas
- Fuentes de lantánidos y actínidos
- Metales lantánidos
- Compuestos inorgánicos, de coordinación y organometálicos de los lantánidos
- Metales actínidos
- Compuestos inorgánicos, de coordinación y organometálicos de torio, uranio y plutonio



24.1 Introducción

En este capítulo se estudian los metales del bloque *f* y sus compuestos. Hay dos series de metales: *lantánidos* (los 14 elementos que siguen al lantano en la tabla periódica) y *actínidos* (los 14 elementos que siguen al actinio). Lantánidos y actínidos (Tabla 24.1) se conocen en conjunto como *metales de transición interna*, mientras que escandio, itrio, lantano y los lantánidos se denominan conjuntamente *metales de las tierras raras*. Aunque en sentido estricto La y Ac son metales del grupo 3, la similitud química del La con los elementos Ce–Lu y la del Ac con Th–Lr significa que el La se clasifica normalmente con los lantánidos y el Ac con los actínidos.

Se utiliza a menudo el símbolo Ln para hacer referencia genéricamente a los elementos La–Lu.

Los lantánidos se parecen entre sí mucho más que los miembros de una fila de metales del bloque *d*. La química de los actínidos es más complicada y además solo Th y U tienen isótopos naturales. El estudio de los *elementos transuránidos* (los de $Z > 92$) requiere técnicas especiales. La abundancia de los isótopos artificiales entre los elementos del bloque *f* puede verse en el Apéndice 5: todos los actínidos son inestables con respecto a la desintegración radiactiva (*véase* Sección 24.9), aunque la vida media de los isótopos más abundantes de torio y uranio (^{232}Th y ^{238}U, $t_{\frac{1}{2}} = 1.4 \times 10^{10}$ y 4.5×10^{9} años, respectivamente) es

Tabla 24.1 Lantano, actinio y elementos del bloque *f*. Ln se utiliza como símbolo general para los metales La–Lu.

Nombre del elemento	Símbolo	Z	Configuración electrónica en el estado fundamental				Radio/pm	
			Ln	Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{4+}	Ln	Ln^{3+}‡
Lantano	La	57	$[Xe]6s^25d^1$	$[Xe]5d^1$	$[Xe]4f^0$		188	116
Cerio	Ce	58	$[Xe]4f^16s^25d^1$	$[Xe]4f^2$	$[Xe]4f^1$	$[Xe]4f^0$	183	114
Praseodimio	Pr	59	$[Xe]4f^36s^2$	$[Xe]4f^3$	$[Xe]4f^2$	$[Xe]4f^1$	182	113
Neodimio	Nd	60	$[Xe]4f^46s^2$	$[Xe]4f^4$	$[Xe]4f^3$		181	111
Promecio	Pm	61	$[Xe]4f^56s^2$	$[Xe]4f^5$	$[Xe]4f^4$		181	109
Samario	Sm	62	$[Xe]4f^66s^2$	$[Xe]4f^6$	$[Xe]4f^5$		180	108
Europio	Eu	63	$[Xe]4f^76s^2$	$[Xe]4f^7$	$[Xe]4f^6$		199	107
Gadolinio	Gd	64	$[Xe]4f^75d^16s^2$	$[Xe]4f^75d^1$	$[Xe]4f^7$		180	105
Terbio	Tb	65	$[Xe]4f^96s^2$	$[Xe]4f^9$	$[Xe]4f^8$	$[Xe]4f^7$	178	104
Disprosio	Dy	66	$[Xe]4f^{10}6s^2$	$[Xe]4f^{10}$	$[Xe]4f^9$	$[Xe]4f^8$	177	103
Holmio	Ho	67	$[Xe]4f^{11}6s^2$	$[Xe]4f^{11}$	$[Xe]4f^{10}$		176	102
Erbio	Er	68	$[Xe]4f^{12}6s^2$	$[Xe]4f^{12}$	$[Xe]4f^{11}$		175	100
Tulio	Tm	69	$[Xe]4f^{13}6s^2$	$[Xe]4f^{13}$	$[Xe]4f^{12}$		174	99
Iterbio	Yb	70	$[Xe]4f^{14}6s^2$	$[Xe]4f^{14}$	$[Xe]4f^{13}$		194	99
Lutecio	Lu	71	$[Xe]4f^{14}6s^25d^1$	$[Xe]4f^{14}5d^1$	$[Xe]4f^{14}$		173	98

Nombre del elemento	Símbolo	Z	Configuración electrónica en el estado fundamental			Radio/pm	
			M	M^{3+}	M^{4+}	Mn^{3+}*	M^{4+}‡
Actinio	Ac	89	$[Rn]6d^17s^2$	$[Rn]5f^0$		111	99
Torio	Th	90	$[Rn]6d^27s^2$	$[Rn]5f^1$	$[Rn]5f^0$		94
Protactinio	Pa	91	$[Rn]5f^27s^26d^1$	$[Rn]5f^2$	$[Rn]5f^1$	104	90
Uranio	U	92	$[Rn]5f^37s^26d^1$	$[Rn]5f^3$	$[Rn]5f^2$	103	89
Neptunio	Np	93	$[Rn]5f^47s^26d^1$	$[Rn]5f^4$	$[Rn]5f^3$	101	87
Plutonio	Pu	94	$[Rn]5f^67s^2$	$[Rn]5f^5$	$[Rn]5f^4$	100	86
Americio	Am	95	$[Rn]5f^77s^2$	$[Rn]5f^6$	$[Rn]5f^5$	98	85
Curio	Cm	96	$[Rn]5f^77s^26d^1$	$[Rn]5f^7$	$[Rn]5f^6$	97	85
Berquelio	Bk	97	$[Rn]5f^97s^2$	$[Rn]5f^8$	$[Rn]5f^7$	96	83
Californio	Cf	98	$[Rn]5f^{10}7s^2$	$[Rn]5f^9$	$[Rn]5f^8$	95	82
Einstenio	Es	99	$[Rn]5f^{11}7s^2$	$[Rn]5f^{10}$	$[Rn]5f^9$		
Fermio	Fm	100	$[Rn]5f^{12}7s^2$	$[Rn]5f^{11}$	$[Rn]5f^{10}$		
Mendelevio	Md	101	$[Rn]5f^{13}7s^2$	$[Rn]5f^{12}$	$[Rn]5f^{11}$		
Nobelio	No	102	$[Rn]5f^{14}7s^2$	$[Rn]5f^{13}$	$[Rn]5f^{12}$		
Laurencio	Lr	103	$[Rn]5f^{14}7s^26d^1$	$[Rn]5f^{14}$	$[Rn]5f^{13}$		

‡ El radio iónico es para un ion de coordinación 8.
* El radio iónico es para un ion de coordinación 6.

tan larga que a efectos prácticos su radiactividad puede despreciarse.

Los *elementos transuránidos* son los que tienen número atómico mayor que el uranio ($Z > 92$).

24.2 Orbitales *f* y estados de oxidación

Para un orbital *f* los números cuánticos son $n = 4$ o 5, $l = 3$ y $m_l = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$; un conjunto de orbitales *f* está degenerado siete veces. Los orbitales *f* son *ungerade*.

Un conjunto de orbitales *f* está degenerado siete veces y hay más de un modo de representarlo. Se utiliza normalmente el *conjunto cúbico* y se relaciona fácilmente con el campo ligando tetraédrico, octaédrico y cúbico. El conjunto cúbico comprende los orbitales atómicos f_{x^3}, f_{y^3}, f_{z^3}, f_{xyz}, $f_{z(x^2-y^2)}$, $f_{y(z^2-x^2)}$ y $f_{x(z^2-y^2)}$; la Figura 24.1 muestra la representación de los orbitales f_{z^3} y f_{xyz} e indica cómo se relacionan con ellos los cinco orbitales atómicos que quedan.† La Figura 24.1c recalca cómo se relaciona la dirección de los lóbulos del orbital atómico f_{xyz} con los vértices de un cubo. Cada orbital *f* contiene tres planos nodales.

La capa de valencia de un elemento lantánido contiene orbitales atómicos 4*f* y la de un actínido, orbitales 5*f*. La configuración electrónica en el estado fundamental de los elementos del

† Pueden verse representaciones tridimensionales de los orbitales *f* en la siguiente página web: http://www.shef.ac.uk/chemistry/orbitron/AOs/4f.

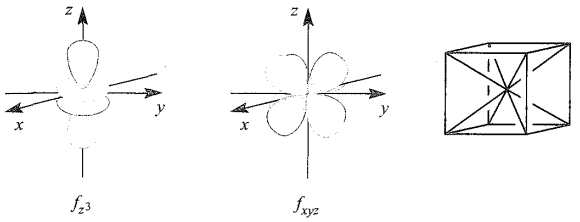


Fig. 24.1 «Conjunto cúbico» de orbitales *f*: (a) f_{z^3}, (b) f_{xzy} y (c) diagrama que destaca el hecho de que los lóbulos del orbital f_{xyz} están dirigidos hacia los vértices de un cubo. Los orbitales f_{x^3} y f_{y^3} son como los f_{z^3} pero están en la dirección de los ejes *x*, *y*, respectivamente. Los orbitales $f_{z(x^2-y^2)}$, $f_{y(z^2-x^2)}$ y $f_{x(z^2-y^2)}$ se parecen al orbital atómico f_{xzy} pero, con respecto a este último, están girados 45° alrededor de los ejes *z*, *y*, *x*, respectivamente.

bloque *f* se da en la Tabla 24.1. Un orbital atómico 4*f* no tiene ningún nodo radial, mientras que un orbital atómico 5*f* tiene un nodo radial (*véase*). Un diferencia crucial entre los orbitales 4*f* y 5*f* es el hecho de que los orbitales atómicos 4*f* están muy ocultos y los electrones 4*f* no están disponibles para el enlace covalente. Normalmente, tampoco es posible, desde el punto de vista energético, la ionización más allá del ion M^{3+} y esto conduce a un estado de oxidación característico +3 en toda la fila desde La hasta Lu.

Los elementos La a Lu se caracterizan por un estado de oxidación +3 y su química es fundamentalmente la del ion Ln^{3+}.

Los estados de oxidación conocidos de los actínidos se muestran en la Tabla 24.2. La existencia de al menos dos estados de oxidación para casi todos estos metales implica que las energías de ionización sucesivas (*véase*) difieren probablemente menos que las de los lantánidos. Para los estados de oxidación más elevados, con toda seguridad debe intervenir el enlace covalente. Esto puede ocurrir bien porque los orbitales atómicos 5*f* se extienden más lejos del núcleo que los orbitales atómicos 4*f* y están disponibles para el enlace, o bien porque la separación de energía entre los orbitales atómicos 5*f*, 6*d*, 7*s* y 7*p* es lo suficientemente pequeña como para que se alcancen fácilmente los estados de valencia adecuados para el enlace covalente. Las pruebas de que los orbitales atómicos 5*f* tienen una mayor extensión espacial que los orbitales atómicos 4*f* vienen de la estructura fina del espectro ESR del UF_3 (en una red de CaF_2) que se origina por la interacción del espín electrónico del ion U^{3+} y los iones F^-; el NdF_3 (la correspondiente especie lantánida) no muestra tal efecto.

La Tabla 24.2 muestra que los primeros actínidos exhiben un amplio rango de estados de oxidación, pero del Cm al Lr los elementos se parecen a los lantánidos. Esto es una consecuencia de que la energía de los orbitales atómicos 5*f* disminuye al atravesar el periodo y por tanto se estabilizan los electrones 5*f*.

24.3 Tamaño de átomos e iones

Contracción de los lantánidos

La contracción de los lantánidos es la disminución constante de tamaño a lo largo de la serie de elementos La–Lu.

La disminución global de los radios atómicos e iónicos (Tabla 24.1) de La a Lu tiene importantes consecuencias en la química de los metales de la tercera fila del bloque *d* (*véase*). La contracción es análoga a la observada en un periodo de metales del bloque *d* y se atribuye al mismo efecto: el apantallamiento incompleto de un electrón por otro en la misma subcapa. Sin embargo, el apantallamiento de un electrón 4*f* por otro es menor que el de un electrón *d* por otro y, al aumentar la carga nuclear de La a Lu, hay una disminución bastante regular en el tamaño de la subcapa $4f^n$.

Los radios iónicos para los lantánidos en la Tabla 24.1 se refieren a iones de coordinación 8, y los de los actínidos a coordinación 6. Los valores deben utilizarse solo como guía; aumentan al hacerlo el número de coordinación y de ninguna manera son valores absolutos.

Números de coordinación

En la Sección 19.7, estudiamos los números de coordinación hasta 9. El gran tamaño de los metales lantánidos y actínidos significa que, en sus complejos, son comunes los números de coordinación elevados (>6). El desdoblamiento del conjunto de orbitales *f* degenerados en el campo cristalino es pequeño ($\Delta_o \approx 1$ kJ mol^{-1}) y las consideraciones de estabilización del campo cristalino son de poca importancia en la química de lantánidos y actínidos. Las preferencias entre diferentes números de coordinación y geometrías suelen estar controladas por efectos estéricos.

Tabla 24.2 Estados de oxidación del actinio y los actínidos. Los estados más estables se muestran en rojo.

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
						2			2	2	2	2	2	
3			3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4	4					
		5	5	5	5	5								
			6	6	6	6								
				7	7									

Ejercicios de autoevaluación

1. Explicar por qué los radios metálicos de Ru y Os son similares *mientras que* el valor de r_{metal} para el Fe es *más pequeño* que r_{metal} para el Ru. [*Respuesta véase* Sección 22.3]

2. Comentar, razonándolo, cómo es de esperar que varíe la tendencia en los radios para los iones M^{3+} lantánidos entre La^{3+} y Lu^{3+}.
[*Respuesta véase* Tabla 24.1 y discusión sobre la contracción de los lantánidos]

3. ¿Por qué la discusión sobre la tendencia en los radios iónicos para la primera fila de los iones metálicos del bloque *d* no es tan sencilla como para los iones Ln^{3+}?
[*Respuesta véase* entradas para Sc–Zn en el Apéndice 6 y para los iones Ln^{3+} en la Tabla 24.1]

4. El entorno de coordinación de Nd^{3+} en $[Nd(CO_3)_4(H_2O)]^{5-}$ es un antiprisma cuadrado con un tope. ¿Cuál es el número de coordinación del ion Nd^{3+}? Sugerir cómo se logra este número de coordinación y trazar la posible estructura de $[Nd(CO_3)_4(H_2O)]^{5-}$.
[*Respuesta véase* W. Runde *et al.* (2000) *Inorg. Chem.*, vol. 39, p. 1050.]

24.4 Propiedades espectroscópicas y magnéticas

Espectros electrónicos y momentos magnéticos: lantánidos

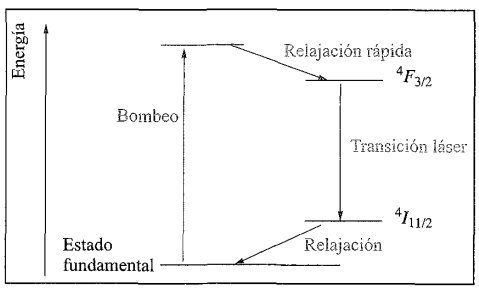
El lector debe consultar el Cuadro 20.6 para los símbolos de los términos para átomos e iones libres. La interpretación de los espectros electrónicos de iones $4f^n$ se basa en los principios explicados para los iones metálicos del bloque *d* (*véase* [illegible]) pero hay importantes diferencias. Para los lantánidos, el acoplamiento espín-órbita es más importante que el desdoblamiento del campo cristalino y los términos que se diferencian solo en el valor de *J* tienen una energía lo suficientemente distinta como para estar separados en el espectro electrónico. Además, como $l = 3$ para un electrón *f*, m_l puede ser 3, 2, 1, 0, −1, −2 o −3, dando lugar a valores elevados de *L* para algunos iones f^n: por ejemplo, para la configuración f^2 la aplicación de la regla de Hund da el estado fundamental (con $L = 5$, $S = 1$) como $^3H_4$. Como también los términos *S*, *P*, *D*, *F* y *G* son posibles, muchos de ellos con valores positivos diferentes de *J*, el número de tran-

APLICACIONES

Cuadro 24.1 Láseres de neodimio

La palabra *láser* viene de «light amplification by stimulated emission of radiation» (amplificación de luz por emisión estimulada de radiación). Un láser produce haces de radiación monocromática, muy intensa, en los cuales las ondas de radiación son coherentes. Un láser se basa en la *emisión estimulada*: un estado excitado puede pasar espontáneamente al estado fundamental emitiendo un fotón pero, en un láser, la emisión está estimulada por un fotón que llega de la misma energía que el de emisión. Las ventajas de ésta sobre la emisión espontánea son que (i) la energía de emisión está definida exactamente, (ii) la radiación emitida está en fase con la radiación utilizada para estimularla y (iii) la radiación emitida es coherente con la radiación que la estimula. Además, como sus propiedades son idénticas, *tanto la radiación emitida como la de estimulación* puede estimular más transiciones y así sucesivamente, es decir, la radiación estimulante ha sido *amplificada*.

Un láser de neodimio está formado por una barra de YAG (*véase* **Sección 22.2**) que contiene una concentración baja de Nd^{3+}. En cada extremo de la barra hay un espejo, uno de los cuales puede también transmitir radiación. La irradiación inicial con una fuente externa *bombea* el sistema, excitando los iones Nd^{3+} que se relajan después espontáneamente al estado excitado $^4F_{3/2}$ de vida más larga (*véase* diagrama). Resulta esencial que el tiempo de vida de $^4F_{3/2}$ sea relativamente largo para permitir que haya una *inversión de población* entre los estados fundamental y excitado. La transición al estado $^4I_{11/2}$ es la *transición láser* y es estimulada por un fotón de la energía correcta. Como muestra el diagrama, el láser de neodimio es un *láser de cuatro niveles*. El sistema de espejos del láser permite que la radiación se refleje entre los extremos de la barra hasta que finalmente se emite un haz de elevada intensidad. La longitud de onda de la emisión del láser de neodimio es normalmente 1064 nm (es decir, en el infrarrojo), pero *duplicar la frecuencia* puede proporcionar láseres que emiten a 532 nm.



Bibliografía adicional

P. Atkins and J. de Paula (2002) *Atkins' Physical Chemistry*, 7th edn, Oxford University Press, Oxford, p. 553.

Tabla 24.3 Colores de los complejos acuo de La^{3+} y Ln^{3+} y momentos magnéticos observados y calculados para los iones M^{3+}.

Ion metálico	Color	Configuración electrónica en el estado fundamental	Símbolo del término para el estado fundamental	Momento magnético, μ (298 K)/μ_B	
				Calculado	Observado
La^{3+}	Incoloro	$[Xe]4f^0$	$^1S_0$	0	0
Ce^{3+}	Incoloro	$[Xe]4f^1$	$^2F_{5/2}$	2.54	2.3-2.5
Pr^{3+}	Verde	$[Xe]4f^2$	$^3H_4$	3.58	3.4-3.6
Nd^{3+}	Lila	$[Xe]4f^3$	$^4I_{9/2}$	3.62	3.5-3.6
Pm^{3+}	Rosa	$[Xe]4f^4$	$^5I_4$	2.68	2.7
Sm^{3+}	Amarillo	$[Xe]4f^5$	$^6H_{5/2}$	0.84	1.5-1.6
Eu^{3+}	Rosa pálido	$[Xe]4f^6$	$^7F_0$	0	3.4-3.6
Gd^{3+}	Incoloro	$[Xe]4f^7$	$^8S_{7/2}$	7.94	7.8-8.0
Tb^{3+}	Rosa pálido	$[Xe]4f^8$	$^7F_6$	9.72	9.4-9.6
Dy^{3+}	Amarillo	$[Xe]4f^9$	$^6H_{15/2}$	10.63	10.4-10.5
Ho^{3+}	Amarillo	$[Xe]4f^{10}$	$^5I_8$	10.60	10.3-10.5
Er^{3+}	Rose pink	$[Xe]4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	9.58	9.4-9.6
Tm^{3+}	Verde pálido	$[Xe]4f^{12}$	$^3H_6$	7.56	7.1-7.4
Yb^{3+}	Incoloro	$[Xe]4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	4.54	4.4-4.9
Lu^{3+}	Incoloro	$[Xe]4f^{14}$	$^1S_0$	0	0

siciones posibles es grande, incluso después de tener en cuenta las limitaciones impuestas por las reglas de selección. Como resultado, los espectros de los iones Ln^{3+} contienen con frecuencia un gran número de absorciones. Al estar los electrones $4f$ bien apantallados y no afectados por el entorno del ion, las bandas originadas por transiciones f–f son finas (y no anchas como las absorciones d–d) y su posición en el espectro se ve poco afectada por la formación de complejos. La intensidad de las absorciones es baja, lo que indica que la probabilidad de las transiciones f–f es baja, es decir, hay poca mezcla d–f. Las absorciones debidas a transiciones $4f$–$5d$ son anchas y *están* afectadas por el entorno de los ligandos. Se utilizan pequeñas cantidades de sales de algunos lantánidos en fósforos para tubos de televisión (*véase luminiscencia* a continuación) debido a la nitidez de sus transiciones electrónicas.

En los espectros electrónicos de los iones de metales lantánidos, las absorciones debidas a transiciones f–f son *finas*, pero las bandas debidas a transiciones $4f$–$5d$ son *anchas*.

Los colores típicos de los iones Ln^{3+} en disolución acuosa se recogen en la Tabla 24.3. Normalmente (pero no siempre) las especies f^n y f^{14-n} tienen colores similares.

Los momentos magnéticos (*véase*) de los iones Ln^{3+} se dan en la Tabla 24.3. En general, los valores experimentales concuerdan con los calculados a partir de las fórmulas (*véase*) basándose en la suposición de acoplamiento de Russell-Saunders y constantes de acoplamiento espín-órbita grandes, a consecuencia de lo cual solo los estados con valor de J más bajo están poblados. Esto *no* se cumple para Eu^{3+} y no del todo para Sm^{3+}. Para Eu^{3+}, la constante de acoplamiento espín-órbita λ es ≈ 300 cm^{-1}, solo ligeramente mayor que kT (≈ 200 cm^{-1}); el estado fundamental del ion f^6 es $^7F_0$ (que es diamagnético, ya que $J = 0$), pero los estados $^7F_1$ y $^7F_2$ también están poblados en cierta medida y dan lugar al momento magnético observado. Como era de esperar, a baja temperatura, el momento de Eu^{3+} es próximo a cero. La variación de μ con n (número de electrones desapareados) en la Tabla 24.3 surge del cumplimiento de la tercera regla de Hund (*véase*): $J = L - S$ para una capa menos que semillena pero $J = L + S$ para una capa más que semillena; en consecuencia, J y g_J (*véase*) para estados fundamentales son ambas mayores en la segunda mitad que en la primera mitad de la serie de los lantánidos.

Ejemplo resuelto 24.1 Determinación del símbolo del término para el estado fundamental de un ion Ln^{3+}

Determinar el símbolo del término para el estado fundamental de Ho^{3+}.

Consultar el Cuadro 20.6 para un repaso de símbolos de los términos. Deben señalarse dos cuestiones:

- El símbolo del término para el estado fundamental de un átomo o ion viene dado por $^{(2S+1)}L_J$ y el valor de L (momento angular total) se relaciona con los símbolos de los términos de la siguiente manera:

L	0	1	2	3	4	5	6
Símbolo del término	S	P	D	F	G	H	I

- Según la tercera regla de Hund (Cuadro 20.6), el valor de J para el estado fundamental viene dado por $(L - S)$ para una subcapa que está *menos* que semillena y por $(L + S)$ para una subcapa que está *más* que semillena.

Ahora vamos a considerar Ho^{3+}. Ho^{3+} tiene una configuración electrónica f^{10}. Los orbitales f tienen valores de m_l -3,

-2, -1, 0, $+1$, $+2$, $+3$ y la disposición de menor energía (por las reglas de Hund, Cuadro 20.6) es:

m_l	+3	+2	+1	0	−1	−2	−3
	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑

Hay cuatro electrones desapareados.

Número cuántico de espín total, $S = 4 \times \frac{1}{2} = 2$

Multiplicidad de espín, $2S + 1 = 5$

Número cuántico orbital resultante, $2S + 1 = 5$

$$\begin{aligned} L &= \text{suma de los valores de } m_l \\ &= (2 \times 3) + (2 \times 2) + (2 \times 1) - 1 - 2 - 3 \\ &= 6 \end{aligned}$$

Esto corresponde a un estado *I*.

El valor más elevado del número cuántico interno resultante,

$$J = (L + S) = 8$$

Por lo tanto, el símbolo del término para el estado fundamental de Ho^{3+} es ${}^5I_8$.

Ejercicios de autoevaluación

1. Confirmar que el símbolo del término para el estado fundamental de Ce^{3+} es ${}^2F_{5/2}$.
2. Confirmar que Er^{3+} tiene un símbolo del término para el estado fundamental de ${}^4I_{15/2}$.
3. ¿Por qué La^{3+} y Lu^{3+} tienen ambos el símbolo del término ${}^1S_0$ para el estado fundamental?

Ejemplo resuelto 24.2 Cálculo del momento magnético efectivo de un ion lantánido

Calcular el valor del momento magnético efectivo, μ_{ef}, de Ce^{3+}.

El valor de μ_{ef} puede calcularse utilizando la Ecuación 20.14:

$$\mu_{ef} = g\sqrt{J(J+1)}$$

donde

$$g = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)}$$

Ce^{3+} tiene una configuración electrónica f^1.

$$S = 1 \times \tfrac{1}{2} = \tfrac{1}{2}$$

$L = 3$ (*véase* Ejemplo resuelto 24.1)

La subcapa está menos que semillena, por lo tanto

$$J = (L - S) = 3 - \tfrac{1}{2} = \tfrac{5}{2}$$

$$g = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)}$$

$$= 1 + \left[\frac{(\frac{1}{2} \times \frac{3}{2}) - (3 \times 4) + (\frac{5}{2} \times \frac{7}{2})}{2(\frac{5}{2} \times \frac{7}{2})}\right] = \frac{6}{7}$$

$$\mu_{ef} = g\sqrt{J(J+1)}$$

$$= \tfrac{6}{7}\sqrt{(\tfrac{5}{2} \times \tfrac{7}{2})} = 2.54\mu_B$$

Ejercicios de autoevaluación

1. Comentar por qué la fórmula de solo espín no es adecuada para estimar los valores de μ_{ef} para iones de metales lantánidos.
2. Confirmar que el valor estimado de μ_{ef} para Yb^{3+} es 4.54 μ_B.
3. Eu^{3+} tiene una configuración electrónica f^6 y sin embargo el valor calculado de μ_{ef} es 0. Explicar cuál es el origen de este resultado.

Luminiscencia de los complejos lantánidos

La irradiación con luz UV de muchos complejos de Ln^{3+} provoca su fluorescencia. En algunas especies se necesitan temperaturas bajas para observar este fenómeno. La fluorescencia lleva al uso de los lantánidos en fósforos para televisión y luces fluorescentes. El origen de la fluorescencia son las transiciones $4f$–$4f$; no son posibles las transiciones para f^0, f^7 (prohibidas por espín) y f^{14}. La irradiación produce Ln^{3+} en un estado excitado que pasa al estado fundamental bien con emisión de energía (observada como fluorescencia) o por mecanismo sin radiación. Los iones comercialmente importantes por sus propiedades de emisión son Eu^{3+} (emisión roja) y Tb^{3+} (emisión verde).

Espectros electrónicos y momentos magnéticos: actínidos

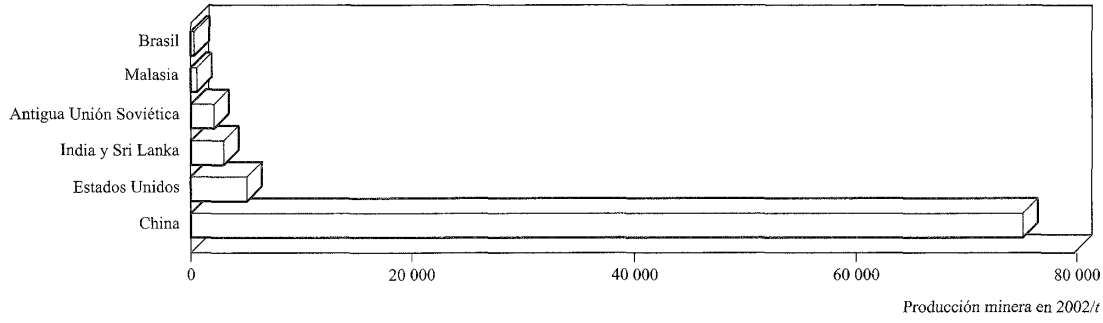
Las propiedades espectroscópicas y magnéticas de los actínidos son complicadas y solo las mencionaremos brevemente. Las absorciones debidas a transiciones $5f$–$5f$ son débiles, pero son algo más anchas y más intensas (y considerablemente más dependientes de los ligandos presentes) que las debidas a transiciones $4f$–$4f$. La interpretación de los espectros electrónicos la complican las constantes de acoplamiento grandes espín-órbita (aproximadamente el doble que las de los lantánidos) que tiene como resultado que el esquema de acoplamiento de Russell-Saunders falle parcialmente.

Las propiedades magnéticas muestran una similitud global a las de los lantánidos en la variación del momento magnético con el número de electrones desapareados, pero los valores para especies lantánidas y actínidas isoelectrónicas, por ejemplo Np(VI) y Ce(III), Np(V) y Pr(III), Np(IV) y Nd(III), son más bajos para los actínidos lo que indica una anulación parcial de la contribución orbital por efectos del campo cristalino.

APLICACIONES

Cuadro 24.2 Demanda comercial de metales de las tierras raras

Las reservas mundiales de metales de las tierras raras se encuentran principalmente en los depósitos de bastnasita en China y EEUU. El gráfico siguiente muestra que la explotación de la mena de China domina la producción mundial.



[Datos: US Geological Survey; no se dispone de datos para países individuales calificados como «Antigua Unión Soviética» (por ejemplo, Kazajstán y Rusia).]

La demanda de metales de las tierras raras aumentó en las dos últimas décadas del siglo 20 y un factor primordial que ha contribuido ha sido la demanda de óxidos de cerio para convertidores catalíticos de automóviles (*véanse* **Ecuaciones 26.39** y **26.40**). En 2001, el principal uso (34% del consumo total) de los metales de las tierras raras en EEUU fue en el pulido de vidrio y en cerámica. Los catalizadores del petróleo y los convertidores catalíticos representaron el 16% y el 15%, respectivamente y se utilizó el 14% en aditivos para aleaciones metálicas. Las aplicaciones restantes fueron para fósforos en televisión, luces, monitores de ordenador y radar (9%), imanes permanentes (8%) y usos varios (4%). Solo se reciclan cantidades pequeñas de metales de las tierras raras, la mayor parte provienen de los desechos de imanes permanentes.

24.5 Fuentes de lantánidos y actínidos

Abundancia y separación de los lantánidos

Todos los lantánidos excepto el Pm se encuentran en la naturaleza. El isótopo más estable del promecio, ^{147}Pm (emisor β, $t_{\frac{1}{2}} = 2.6$ años) se forma como producto en la fisión de núcleos pesados y se obtiene en cantidades de mg a partir de productos de los reactores nucleares.

Bastnasita y *monacita* son las principales menas de La y los lantánidos. Todos los metales (excluyendo el Pm) pueden obtenerse a partir de la *monacita*, un fosfato mixto $(Ce,La,Nd,Pr,Th,Y...)PO_4$. La *bastnasita*, $(Ce,La,...)CO_3F$, es una fuente de los lantánidos más ligeros. La primera etapa en la extracción de los metales a partir de la monacita es la eliminación de fosfato y de torio. La mena se calienta con sosa cáustica y, después de enfriar, se disuelve el Na_3PO_4 en agua. Los óxidos hidratados de Th(IV) y Ln(III) residuales se tratan con HCl acuoso, caliente; el ThO_2 no se disuelve, pero los óxidos de Ln(III) dan una disolución de MCl_3 (M = La, Ce...) que se purifica a continuación. Partiendo de la bastnasita, la mena se trata con HCl diluido para eliminar el $CaCO_3$ y después se convierte en una disolución acuosa de MCl_3 (M = La, Ce...). La semejanza de tamaño y propiedades de los iones de los lantánidos hace que la separación sea difícil. Los métodos modernos de separación de lantánidos implican la extracción con disolventes utilizando $(^nBuO)_3PO$ (*véase*) o el intercambio iónico (*véase*).

Una resina típica de intercambio catiónico es poliestireno sulfonado o su sal de Na^+. Cuando se vierte una disolución que contiene iones Ln^{3+} en una columna con resina, los cationes se intercambian con los iones H^+ o Na^+ (Ecuación 24.1).

$$Ln^{3+}(aq) + 3H^+(resina) \rightleftharpoons Ln^{3+}(resina) + 3H^+(aq) \qquad (24.1)$$

El coeficiente de distribución en el equilibrio entre la resina y la disolución acuosa ($[Ln^{3+}(resina)]/[Ln^{3+}(aq)]$) es grande para todos los iones, pero es casi constante. Los iones Ln^{3+} unidos a la resina se eliminan utilizando un agente de complejación como $EDTA^{4-}$ (*véase*). Las constantes de formación de los complejos $EDTA^{4-}$ de los iones Ln^{3+} aumentan con regularidad desde $10^{15.3}$ para La^{3+} hasta $10^{19.2}$ para Lu^{3+}. Si se eluye con una disolución acuosa diluida de H_4EDTA una columna en la que todos los iones Ln^{3+} han sido absorbidos y se ajusta el pH a 8 con NH_3, Lu^{3+} se compleja de forma preferente, después Yb^{3+} y así sucesivamente. Utilizando una columna de intercambio iónico larga, pueden separarse componentes con una pureza del 99.9% (Figura 24.2).

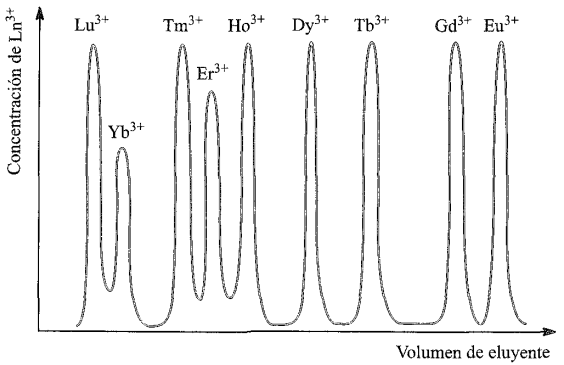


Fig. 24.2 Representación del orden en que eluyen los complejos EDTA^{4-} de los lantánidos más pesados, de una columna de intercambio catiónico.

Los actínidos

A excepción de Th y U, los actínidos son artificiales y se producen en las reacciones nucleares (*véase* Capítulo 2). Los peligros de radiación de todos los elementos, menos Th y U, conducen a dificultades técnicas en el estudio de los compuestos actínidos y, en general, no son aplicables las técnicas experimentales convencionales.

Uranio y torio se aíslan de fuentes naturales. El torio se extrae de la monacita como ThO_2 (*véase* más arriba) y la fuente más importante de uranio es la *pechblenda* (U_3O_8). La mena de uranio se calienta con H_2SO_4 en presencia de un oxidante para dar el sulfato del catión uranilo, $[UO_2]^{2+}$, que se separa en una resina de intercambio aniónico, eluyendo con HNO_3 para dar $[UO_2][NO_3]_2$. Después de una purificación adicional, el uranio se precipita como el complejo oxo-peroxo $UO_2(O_2)\cdot 2H_2O$ o como «torta amarilla» (composición aproximada $[NH_4]_2[U_2O_7]$). La descomposición térmica da UO_3 amarillo que se convierte en UF_4 (Reacciones 2.19 y 2.20); la reducción con Mg da U metal.

Los isótopos ^{227}Ac y ^{231}Pa pueden aislarse a partir de los productos de desintegración del ^{235}U de la pechblenda, pero es mejor sintetizarlos por las Reacciones nucleares 24.2 y 24.3.

$$^{226}Ra \xrightarrow{(n,\gamma)} {}^{227}Ra \xrightarrow{-\beta^-} {}^{227}Ac \qquad (24.2)$$

$$^{230}Th \xrightarrow{(n,\gamma)} {}^{231}Th \xrightarrow{-\beta^-} {}^{231}Pa \qquad (24.3)$$

La Ecuación 2.17 mostraba la síntesis de ^{239}Np y ^{239}Pu; la irradiación prolongada del ^{239}Pu en un reactor nuclear conduce a la formación sucesiva de pequeñas cantidades de ^{240}Pu, ^{241}Pu, ^{242}Pu y ^{243}Pu. Este último es un emisor β^- ($t_{\frac{1}{2}} = 5$ h) y se desintegra a ^{243}Am ($t_{\frac{1}{2}} = 7400$ años) que da ^{244}Cm por la Secuencia 24.4.

$$^{243}Am \xrightarrow{(n,\gamma)} {}^{244}Am \xrightarrow{-\beta^-} {}^{244}Cm \qquad (24.4)$$

Tanto ^{243}Am como ^{244}Cm están disponibles en escala de 100 g y la captura múltiple de neutrones seguida de desintegración β^- da cantidades de miligramos de ^{249}Bk, ^{252}Cf, ^{253}Es y ^{254}Es, además de ^{257}Fm en cantidades de microgramos. La síntesis de los actínidos más pesados se detalló en la Sección 2.6. En el Cuadro 24.3 se destaca un uso cotidiano del ^{241}Am.

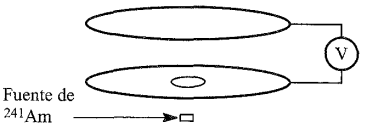
24.6 Metales lantánidos

El lantano y los lantánidos, excepto Eu, cristalizan en una o ambas de las estructuras de empaquetamiento compacto; el Eu tiene una red bcc y el valor de r_{metal} dado en la Tabla 24.1 puede ajustarse a 205 pm para coordinación 12 (*véase* Capítulo 5). Es importante señalar en la Tabla 24.1 que Eu e Yb tienen un radio metálico mucho mayor que los otros lantánidos, lo que implica que Eu e Yb (que tienen estados de oxidación inferiores bien definidos) contribuyen con menos electrones al enlace M–M. Esto concuerda con los valores más bajos de ΔH_a°: Eu e Yb, 177 y 152 kJ mol^{-1} respectivamente, comparado con los otros lantánidos (206-430 kJ mol^{-1}). El valor más bajo en este rango

APLICACIONES

Cuadro 24.3 Detección de humo con ^{241}Am

Los detectores de humo comerciales pueden funcionar utilizando un detector fotoeléctrico o una cámara de ionización. Un detector de ionización consiste en dos placas entre las cuales se aplica (*véase* diagrama) un voltaje (suministrado por una batería). Una de las placas tiene un agujero y debajo de éste hay una pequeña cantidad (normalmente 2×10^{-4} g) de ^{241}Am, un emisor α con $t_{\frac{1}{2}} = 432$ años. Cuando las partículas α entran en la cámara, ionizan moléculas de gas atmosférico produciendo iones X^+ que son atraídos a la placa con carga negativa y electrones que migran a la placa con carga positiva. La corriente que fluye se calibra para que corresponda a una zona libre de humo. Cuando entra humo en la cámara, cambia la corriente ya que los iones interaccionan con las partículas de humo. El sensor está equipado con una alarma que se dispara cuando se detecta un cambio de corriente.



(206 kJ mol^{-1}) pertenece al Sm; como Eu e Yb, Sm también tiene un estado de oxidación inferior bien definido pero a diferencia de Eu e Yb, el Sm no muestra anomalía en su radio metálico. Además, Eu e Yb, pero no Sm, forman disoluciones azules en NH_3 líquido debido a la Reacción 24.5 (*véase* Sección 2.8).

$$Ln \xrightarrow{NH_3\ \text{líquido}} Ln^{2+} + 2e^-(solv) \qquad Ln = Eu, Yb \qquad (24.5)$$

Todos los lantánidos son metales blandos de color blanco. Los últimos metales se pasivan con un recubrimiento de óxido y son cinéticamente más inertes que los primeros metales. Los valores de E° para la Semirreacción 24.6 están en el intervalo -2.0 a -2.4 V y la pequeña variación indica que las variaciones de ΔH°_a, *EI* y ΔH°_{hid} (que son considerables) se cancelan de hecho.

$$Ln^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ln \qquad (24.6)$$

Todos los metales desprenden H_2 de ácidos diluidos o vapor. Arden en el aire para dar Ln_2O_3 a excepción del Ce que forma CeO_2. Al calentarlos, los lantánidos reaccionan con H_2 para dar una serie de compuestos entre hidruros metálicos (es decir, conductores) LnH_2 (mejor formulados como $Ln^{3+}(H^-)_2(e^-)$) e hidruros salinos LnH_3. Los hidruros no estequiométricos están representados por «GdH_3» que en realidad tiene composiciones en el rango $GdH_{2.85-3}$. El europio forma solo EuH_2. La aleación $LaNi_5$ es un «recipiente de almacenaje de hidrógeno» potencial (*véanse* Sección 9.9 y Sección 22.6) porque absorbe reversiblemente H_2 (Ecuación 24.7).

$$LaNi_5 \underset{413\ K,\ -H_2}{\overset{H_2}{\rightleftharpoons}} LaNi_5H_x \qquad x \approx 6 \qquad (24.7)$$

Los carburos Ln_2C_3 y LnC_2 se forman al calentar los metales con carbono. Los carburos LnC_2 adoptan la misma estructura que CaC_2 (*véase* Sección 12.10), pero los enlaces C–C (128 pm) son apreciablemente más largos (119 pm en CaC_2). Son conductores metálicos y están mejor formulados como $Ln^{3+}[C_2]^{2-}(e^-)$. Los boruros lantánidos se estudiaron en la Sección 12.10; los haluros se describen a continuación.

24.7 Compuestos inorgánicos y complejos de coordinación de los lantánidos

La discusión en esta sección es necesariamente selectiva. La mayor parte de la química está relacionada con el estado de oxidación +3, siendo Ce(IV) el único estado +4 estable (Ecuación 24.8).

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^\circ = +1.72\ V \qquad (24.8)$$

El estado de oxidación +2 está bien definido para Eu, Sm y Lu. Los valores estimados de E° para los pares Sm^{3+}/Sm^{2+} y Yb^{3+}/Yb^{2+} son -1.5 y -1.1 V, respectivamente, lo que indica que Sm(II) e Yb(II) son muy inestables con respecto a la oxidación incluso con agua. Para el par Eu^{3+}/Eu^{2+}, el valor de E° (-0.35 V) es análogo al de Cr^{3+}/Cr^{2+} (-0.41 V) y las disoluciones incoloras de Eu(II) pueden utilizarse para estudios químicos, en ausencia de aire.

Haluros

La reacción de F_2 con Ln da LnF_3 para todos los metales y, para Ce, Pr y Tb, también LnF_4. CeF_4 puede prepararse también por la Reacción 24.9 o a temperatura ambiente en HF anhidro (Ecuación 24.10). Las mejores rutas para PrF_4 y TbF_4 (Ecuaciones 24.11 y 24.12) tienen lugar lenta, pero cuantitativamente; el óxido «Tb_4O_7» es en realidad una mezcla en dos fases de Tb_7O_{12} y $Tb_{11}O_{20}$.

$$CeO_2 \xrightarrow{F_2,\ XeF_2,\ ClF_3} CeF_4 \qquad (24.9)$$

$$CeF_3 \xrightarrow[298\ K,\ 6\ días]{F_2\ \text{en HF líquido}} CeF_4 \qquad (24.10)$$

$$Pr_6O_{11} \xrightarrow[298\ K,\ \text{radiación UV},\ 11\ días]{F_2\ \text{en HF líquido}} PrF_4 \qquad (24.11)$$

$$Tb_4O_7 \xrightarrow[298\ K,\ \text{radiación UV},\ 25\ días]{F_2\ \text{en HF líquido}} TbF_4 \qquad (24.12)$$

Con Cl_2, Br_2 e I_2, se forman LnX_3. Sin embargo, la ruta general a LnX_3 es por reacción de Ln_2O_3 con HX acuoso; esto da los haluros hidratados, $LnX_3(H_2O)_x$ ($x = 6$ o 7). El tricloruro anhidro se prepara normalmente por deshidratación de $LnCl_3(H_2O)_x$ con $SOCl_2$ o NH_4Cl; la deshidratación térmica tiene como resultado la formación de oxocloruros. La Reacción 24.13 da diyoduros metálicos con elevada conductividad eléctrica; como con los dihidruros anteriores, estos diyoduros son en realidad $Ln^{3+}(I^-)_2(e^-)$. Pueden formarse LnX_2 salinos (Ln = Sm, Eu, Yb; X = F, Cl, Br, I) por reducción de LnX_3 (por ejemplo, con H_2).

$$Ln + 2LnI_3 \rightarrow 3LnI_2 \qquad Ln = La,Ce,Pr,Gd \qquad (24.13)$$

La estructura en estado sólido de LnX_3 contiene centros de Ln(III) con números de coordinación elevados y, al disminuir $r_{M^{3+}}$ a lo largo de la fila, el número de coordinación disminuye. En LaF_3 cristalino, cada centro de La^{3+} tiene coordinación 11 en un ambiente de prisma trigonal con cinco topes. Los cloruros $LnCl_3$ para Ln = La a Gd poseen estructura de UCl_3; éste es un prototipo estructural que contiene centros metálicos de prisma trigonal con tres topes. Para Ln = Tb a Lu, $LnCl_3$ adopta una red en capas de $AlCl_3$ con Ln(III) octaédrico.

Compuestos como $KCeF_4$, $NaNdF_4$ y Na_2EuCl_5 se preparan por fusión de fluoruros metálicos del grupo 1 y LnF_3. Se trata de *sales dobles* y no contienen aniones complejos. Se conocen varios aniones hexahaluro discretos de Ln(II), por ejemplo, $[YbI_6]^{4-}$.

Ejercicios de autoevaluación

1. CeF_4 cristaliza con una estructura α-ZrF_4. ¿Cuál es el número de coordinación de cada centro de Ce^{4+} en estado sólido? [*Respuesta véase* Sección 22.5]

2. En $GdCl_3 \cdot 6H_2O$, cada centro Gd^{3+} tiene coordinación 8. Sugerir cómo se logra esto. [*Pista:* comparar con $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, Sección 19.8]

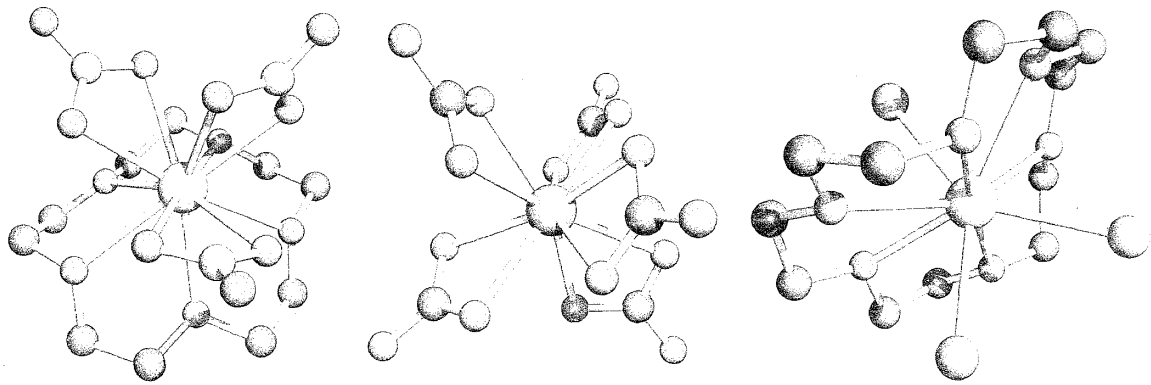


Fig. 24.3 Estructura (difracción de rayos X) de (a) [(a(15-corona-5)$(NO_3$-$O,O')_3$] [R. D. Rogers *et al.* (1990) *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, vol. 20, p. 389], (b) $[Ce(CO_3\text{-}O,O')_5]^{6-}$ en la sal de guanidinio [R. E. Marsh *et al.* (1988) *Acta Crystallogr., Sect. B*, vol. 44, p. 77] y (c) $[LaCl_3$(18-corona-6)] [R. D. Rogers *et al.* (1993) *Inorg. Chem.*, vol. 32, p. 3451]. Se han omitido los átomos de hidrógeno por claridad; código de colores: La, amarillo; Ce, verde; C, gris; N, azul; Cl, verde; O, rojo.

Hidróxidos y óxidos

El hidróxido de lantano, aunque moderadamente soluble, es una base fuerte y absorbe CO_2 dando el carbonato. La fuerza y la solubilidad de la base disminuyen al atravesar la serie de los lantánidos; $Yb(OH)_3$ y $Lu(OH)_3$ se disuelven en NaOH concentrado, caliente (Ecuación 24.14).

$$Ln(OH)_3 + 3[OH]^- \rightarrow [Ln(OH)_6]^{3-} \qquad Ln = Yb,Lu \qquad (24.14)$$

El hidróxido de cerio(III) es un sólido blanco y en el aire se forma lentamente $Ce(OH)_4$ amarillo. La mayoría de los óxidos Ln_2O_3 se forman por descomposición térmica de sales de oxoácidos, por ejemplo Reacción 24.15, pero Ce, Pr y Tb dan óxidos superiores por este método y se utiliza H_2 para reducir estos últimos a Ln_2O_3.

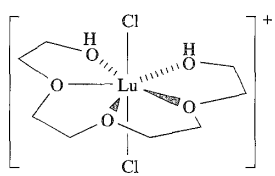
$$4Ln(NO_3)_3 \xrightarrow{\Delta} 2Ln_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2 \qquad (24.15)$$

La reacción de Nd_2O_3 y oleum (*véase*) a 470 K tiene como resultado la formación de $Nd(S_2O_7)(HSO_4)$, primer ejemplo de disulfato de un metal de las tierras raras.

Complejos de Ln(III)

Los iones Ln^{3+} son duros y muestran preferencia por F^- y ligandos dadores *O*-, por ejemplo en complejos con $[EDTA]^{4-}$ (Sección 24.5), $[Yb(OH)_6]^{3-}$ (Ecuación 24.14) y en complejos de β-dicetonato (Cuadro 24.4). En sus acuocomplejos, los iones Ln^{3+} tienen normalmente coordinación 9 y se ha confirmado una estructura de prisma trigonal con tres topes en sales cristalinas como $[Pr(H_2O)_9][OSO_3Et]_3$ y $[Ho(H_2O)_9][OSO_3Et]_3$. Lo normal en complejos de Ln^{3+} son los números de coordinación elevados, siendo los más elevados los correspondientes a los primeros lantánidos; entre los ejemplos están:[†]

- coordinación 12: $[La(NO_3\text{-}O,O')_6]^{3-}$, $[La(H_2O)_2(NO_3\text{-}O,O')_5]^{2-}$;
- coordinación 11: $[La(H_2O)_5(NO_3\text{-}O,O')_3]$, $[Ce(H_2O)_5(NO_3\text{-}O,O')_3]$, [Ce(15-corona-5)$(NO_3\text{-}O,O')_3$], [La(15-corona-5)$(NO_3\text{-}O,O')_3$] (Figura 24.3a);
- coordinación 10: $[Ce(CO_3\text{-}O,O')_5]^{6-}$ (Ce^{4+}, Figura 24.3b), $[Nd(NO_3\text{-}O,O')_5]^{2-}$, [Eu(18-corona-6)$(NO_3\text{-}O,O')_2]^+$;
- coordinación 9: [Ln(EDTA)$(H_2O)_3]^-$ (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho), $[CeCl_2$(18-corona-6)$(H_2O)]^+$, $[PrCl$(18-corona-6)$(H_2O)_2]^{2+}$, $[LaCl_3$(18-corona-6)] (Figura 24.3c), $[Eu(tpy)_3]^{3+}$, $[Nd(H_2O)(CO_3\text{-}O,O')_4]^{5-}$;
- coordinación 8: $[Pr(NCS\text{-}N)_8]^{5-}$ (entre cúbica y antiprismática cuadrada);
- coordinación 7: (24.1);
- coordinación 6: *cis*-$[GdCl_4(THF)_2]^-$, [Ln(β-dicetonato)$_3$] (*véase*).



(24.1)

La variación que se encuentra en la geometría de coordinación para un número de coordinación elevado determinado, es consistente con el razonamiento de que los requisitos espaciales de un ligando y las limitaciones de coordinación de los ligandos multidentados son factores determinantes; los orbitales atómicos 4*f* están muy ocultos y juegan un papel pequeño en el enlace metal-ligando. De esta manera, la configuración $4f^n$ no influye en el control del número de coordinación. Recientes avances en agentes de contraste para RMI (*véase*) suponen el estudio de complejos de Gd^{3+} que contienen ligandos polidentados con dadores *O*- y *N*-.

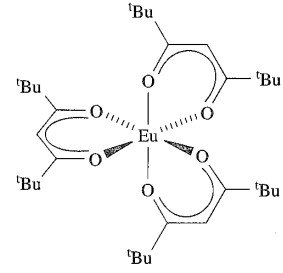
[†] Abreviaturas de los ligandos: *véase* y .

APLICACIONES

Cuadro 24.4 Reactivos lantánidos de desplazamiento en espectroscopía de RMN

El campo magnético experimentado por un protón es muy diferente al campo aplicado cuando hay un centro metálico paramagnético, dando como resultado que el intervalo de d en el que aparecen las señales en el espectro ^{1}H-RMN sea más grande que en el espectro de un complejo diamagnético relacionado (*véase* Cuadro 2.5). Las señales de protones *cercanos* al centro metálico paramagnético están considerablemente *desplazadas* y esto tiene el efecto de «extender» el espectro. Los valores de las constantes de acoplamiento no cambian mucho por lo general.

Los espectros ^{1}H-RMN de compuestos orgánicos grandes o de mezclas de diasterómeros, por ejemplo, a menudo son difíciles de interpretar y de asignar debido al solapamiento de señales. Esto es así especialmente cuando el espectro se registra en un equipo de campo bajo (por ejemplo, 100 o 250 MHz). Los complejos lantánidos paramagnéticos tienen aplicación como *reactivos de desplazamiento en RMN*. La adición de una pequeña cantidad de reactivo de desplazamiento a una disolución de un compuesto orgánico puede llevar a que se establezca un equilibrio entre la especie orgánica libre y la coordinada. El resultado es que las señales debidas a la especie orgánica que originalmente estaban solapadas, se extienden y el espectro resulta más fácil de interpretar. El complejo de europio(III) mostrado a continuación es un reactivo de desplazamiento comercialmente disponible (Resolve-Al^{TM}), utilizado por ejemplo para resolver mezclas de diasterómeros.

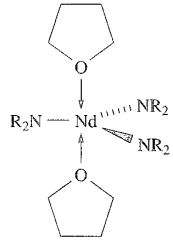


Véase también: **Cuadro 2.6** para aplicaciones de complejos de Gd(III) como agentes de contraste para RMI.

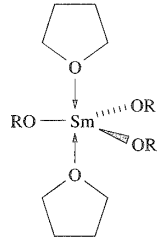
Los números de coordinación inferiores pueden estabilizarse utilizando ligandos ariloxi o amida, por ejemplo:

- coordinación 5: (24.2), (24.3);
- coordinación 3: $[Nd\{N(SiMe_3)_2\}_3]$.

En estado sólido, $[Nd\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ es piramidal trigonal pero esto puede ser una consecuencia de las fuerzas de empaquetamiento cristalino (*véase*).



(24.2)



(24.3)

24.8 Complejos organometálicos de los lantánidos

La química organolantánida es un área de investigación que se amplía rápidamente y un aspecto interesante de este área es el número de catalizadores eficaces para transformaciones orgánicas que se han descubierto (*véase*). A diferencia de la extensa química de los carbonilos de metales del bloque *d* (*véanse* y), los metales lantánidos no forman complejos con CO en condiciones normales. Se han preparado carbonilos inestables como $Nd(CO)_6$ por aislamiento en matriz. Los organolantánidos son normalmente sensibles al aire y a la humedad y algunos son pirofóricos; el manejo de estos compuestos en atmósfera inerte es esencial.[†]

Complejos con enlace σ

La Reacción 24.16 muestra un método general para formar enlaces σ Ln–C.

$$LnCl_3 + 3LiR \rightarrow LnR_3 + 3LiCl \qquad (24.16)$$

En presencia de un exceso de LiR y con grupos R que no estén demasiado impedidos estéricamente, la Reacción 24.16 puede seguir para dar $[LnR_4]^-$ o $[LnR_6]^{3-}$ (Ecuaciones 24.17 y 24.18).

$$YbCl_3 + 4^tBuLi \xrightarrow{\text{THF, 218 K}} [Li(THF)_3]^+[Yb^tBu_4]^- + 3LiCl \qquad (24.17)$$

$$LuCl_3 + 6MeLi \xrightarrow[\text{DME = 1,2-dimetoxietano}]{\text{DME, 195 K}} [Li(DME)]_3^+[LuMe_6]^{3-} + 3LiCl \qquad (24.18)$$

En estado sólido, $[LuMe_6]^{3-}$ es octaédrico (Lu–C = 253 pm) y se conocen análogos para todos los lantánidos excepto Eu. En estas reacciones se necesita un disolvente de coordinación como DME o $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ (TMED) para estabilizar el produc-

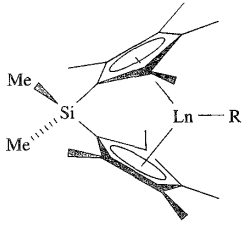
[†] Para detalles sobre técnicas de atmósfera inerte, *véase*: D. F. Shriver and M. A. Drezdon (1986) *The Manipulation of Air-sensitive Compounds*, Wiley, New York.

APLICACIONES

Cuadro 24.5 Complejos organolantánidos como catalizadores

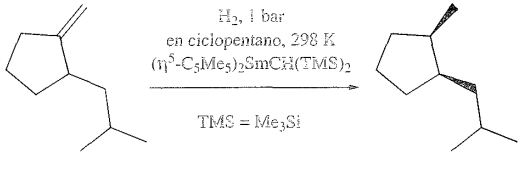
Uno de los estímulos para el estudio de los complejos organolantánidos es la capacidad de una serie de ellos para actuar como catalizadores altamente eficaces para una variedad transformaciones orgánicas, por ejemplo reacciones de hidrogenación, hidrosililación, hidroboración e hidroaminación así como la ciclación y polimerización de alquenos. La disponibilidad de una serie de diferentes metales lantánidos junto con una variedad de ligandos proporciona un medio para alterar sistemáticamente las propiedades de una serie de complejos organometálicos. A su vez, esto conduce a una variación controlada de su comportamiento catalítico, incluyendo la selectividad.

La presencia de una unidad $(\eta^5\text{-}C_5R_5)Ln$ o $(\eta^5\text{-}C_5R_5)_2Ln$ en un complejo organolantánido es un rasgo típico y con frecuencia R = Me. Cuando R = H, los complejos suelen ser poco solubles en disolventes hidrocarburo y la actividad catalítica normalmente es baja. Se utilizan por lo general disolventes hidrocarburo para las reacciones catalíticas porque los disolventes de coordinación (por ejemplo, éteres) se enlazan al centro de Ln^{3+}, dificultando la asociación del metal con el deseado sustrato orgánico. Al diseñar un catalizador potencial, hay que prestar atención a la accesibilidad del centro metálico al sustrato. Como se ve en el texto, la dimerización de los complejos organolantánidos por formación de puentes es un rasgo característico. Esto es un inconveniente en un catalizador porque el centro metálico está menos accesible para un sustrato que en un monómero. Un problema inherente a los sistemas que contienen $(\eta^5\text{-}C_5R_5)_2Ln$ es que el impedimento estérico de los ligandos ciclopentadienilo sustituidos puede dificultar la actividad catalítica del centro metálico. Una estrategia para retener un centro Ln accesible consiste en aumentar el ángulo de inclinación entre dos unidades $\eta^5\text{-}C_5R_5$ uniéndolas como se muestra debajo:



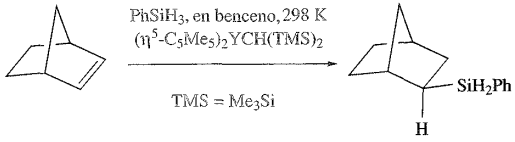
A continuación se dan ejemplos de transformaciones orgánicas catalizadas por complejos organolantánidos. Una cuestión importante es que se necesitan solo condiciones *suaves* de reacción en muchas reacciones.

- *Hidrogenación*:

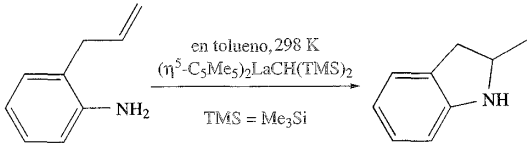


La adición de H_2 es estereoquímicamente específica

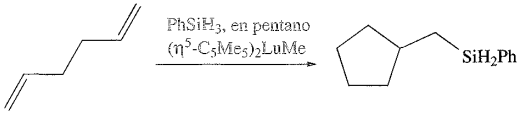
- *Hidrosililación*:



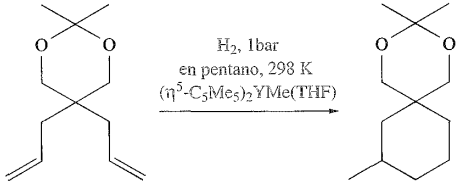
- *Hidroaminación*:



- *Ciclación con hidrosililación*:



- *Hidrogenación con ciclación*:



La selectividad en la formación de productos es importante y de este tema se trata con detalle en los artículos citados a continuación.

Bibliografía adicional

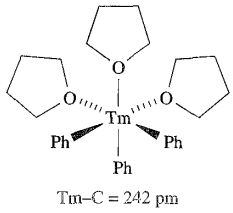
Z. Hou and Y. Wakatsuki (2002) *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 231, p. 1 – «Avances recientes en catalizadores organolantánidos para polimerización».

K. Mikami, M. Terada and H. Matsuzawa (2002) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, p. 3555 – «Catálisis asimétrica con complejos lantánidos».

G. A. Molander and J. A. C. Romero (2002) *Chemical Reviews*, vol. 102, p. 2161 – «Catalizadores lantanoceno en síntesis orgánica selectiva».

to con un ion Li^+ *solvatado*. En algunos casos, el disolvente se coordina con el metal lantánido, por ejemplo $TmPh_3(THF)_3$ (Reacción 24.19 y estructura **24.4**).

$$Tm + HgPh_2 \xrightarrow[\text{en presencia de } TmCl_3]{\text{en THF}} TmPh_3(THF)_3 \quad (24.19)$$



Tm–C = 242 pm

(24.4)

Los complejos que contienen grupos –C≡CR con enlace s se han preparado por varias rutas, por ejemplo Reacción 24.20.

$$[Lu^tBu_4(THF)_4]^- \xrightarrow[-{}^tBuH]{HC{\equiv}C^tBu \text{ en THF}} [Lu(C{\equiv}C^tBu)_4]^- \quad (24.20)$$

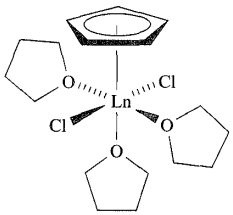
Complejos ciclopentadienilo

Muchos organolantánidos contienen ligandos ciclopentadienilo y la Reacción 24.21 es una ruta general a Cp_3Ln.

$$LnCl_3 + 3NaCp \rightarrow Cp_3Ln + 3NaCl \quad (24.21)$$

La estructura en estado sólido de compuestos Cp_3Ln varía con Ln, por ejemplo Cp_3Tm y Cp_3Yb son monoméricos, mientras que Cp_3La, Cp_3Pr y Cp_3Lu son poliméricos. Los aductos con dadores como THF, piridina y MeCN se forman fácilmente, por ejemplo $(\eta^5-Cp)_3Tb(NCMe)$ y $(\eta^5-Cp)_3Dy(THF)$ tetraédricos y $(\eta^5-Cp)_3Pr(NCMe)_2$ (grupos MeCN axiales) bipiramidal trigonal. Los complejos $(\eta^5-C_5Me_5)_3Sm$ y $(\eta^5-C_5Me_5)_3Nd$ son reductores de un electrón: $(\eta^5-C_5Me_5)_3Ln$ reduce $Ph_3P = Se$ a PPh_3 y forma $(\eta^5-C_5Me_5)_2Ln(\mu-Se)_nLn(\eta^5-C_5Me_5)_2$ (Ln = Sm, $n = 1$; Ln = Nd, $n = 2$) y $(C_5Me_5)_2$. La capacidad reductora se atribuye a la fuerte congestión estérica en $(\eta^5-C_5Me_5)_3Ln$, siendo el agente reductor el ligando $[C_5Me_5]^-$.

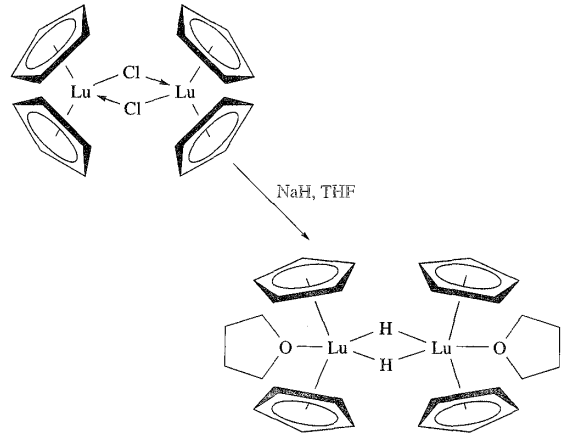
Alterando la proporción $LnCl_3$:NaCp en la Reacción 24.21, pueden aislarse $(\eta^5-C_5H_5)_2LnCl$ y $(\eta^5-C_5H_5)LnCl_2$. Sin embargo, los datos cristalográficos revelan estructuras más complejas de lo que sugieren estas fórmulas: por ejemplo, $(\eta^5-C_5H_5)ErCl_2$ y $(\eta^5-C_5H_5)YbCl_2$ cristalizan a partir de THF como aductos **24.5**, $(\eta^5-C_5H_5)_2YbCl$ y $(\eta^5-C_5H_5)_2ErCl$ son diméricos (Figura 24.4a) 7n $(\eta^5-C_5H_5)_2DyCl$ consiste en cadenas poliméricas (Figura 24.4b).



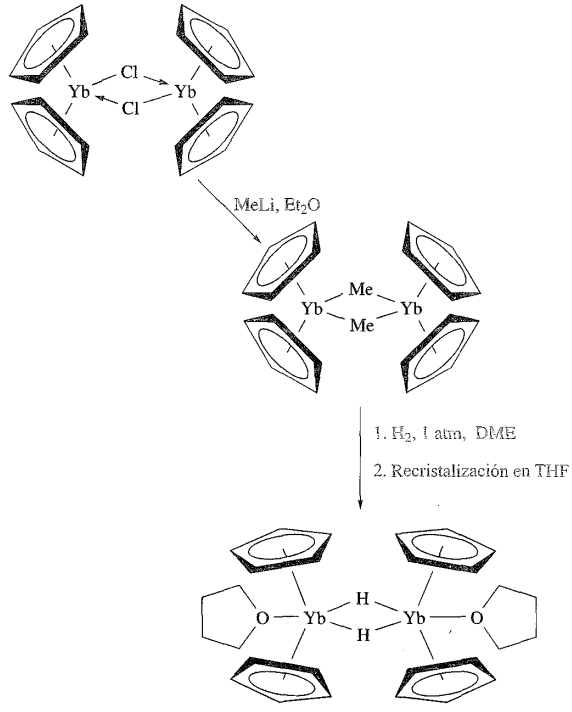
Ln = Er, Yb

(24.5)

Los Esquemas 24.22 y 24.23 muestran algunas reacciones de $[(\eta^5-C_5H_5)_2LuCl]_2$ y $[(\eta^5-C_5H_5)_2YbCl]_2$; los disolventes de coordinación a menudo se incorporan a los productos y pueden ocasionar la ruptura de puentes como en la Reacción 24.24.



(24.22)



(24.23)

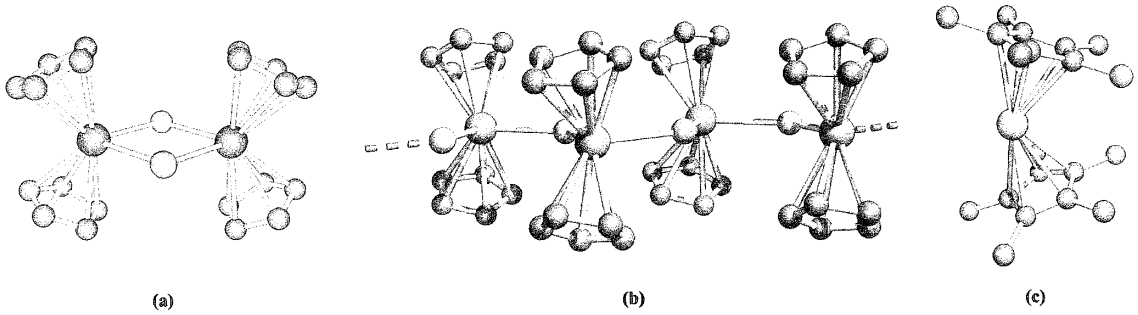
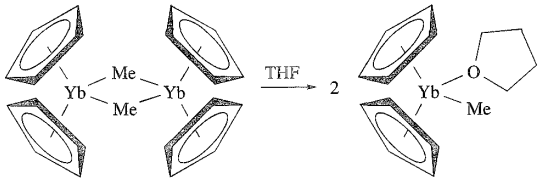


Fig. 24.4 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2ErCl]_2$ dimérico [W. Lamberts *et al.* (1987) *Inorg. Chim. Acta*, vol. 134, p. 155], (b) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2DyCl$ polimérico [W. Lamberts *et al.* (1987) *Inorg. Chim. Acta*, vol. 132, p. 119] y (c) el metaloceno angular $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Sm$ [W. J. Evans *et al.* (1986) *Organometallics*, vol. 5, p. 1285]. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad; código de colores: Er, rojo; Dy, rosa; Sm, naranja; Cl, verde; C, gris.

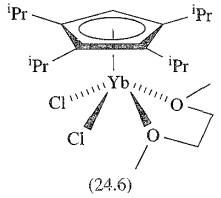


Los compuestos del tipo $(\eta^5\text{-Cp})_2LnR$ (aislados como aductos de THF) pueden prepararse directamente a partir de $LnCl_3$, por ejemplo para Lu en la Reacción 24.25.

$$LuCl_3 + 2NaCp + LiR \xrightarrow{\text{THF, temperatura baja}} (\eta^5\text{-Cp})_2LuR$$

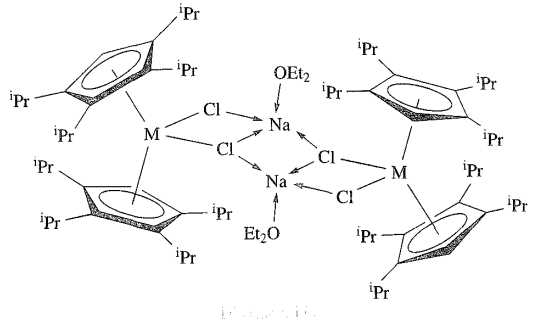
$$R = CH_2Ph,\ CH_2{}^tBu,4\text{-}MeC_6H_4 \qquad (24.25)$$

El uso del ligando pentametilciclopentadienilo (más impedido estéricamente que el ligando $[C_5H_5]^-$) en la química organolantánida ha desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de este campo (*véase*). Se ha visto que el aumento del impedimento estérico del ligando $[C_5R_5]^-$ estabiliza los derivados de los primeros metales lantánidos. Por ejemplo, la reacción de $Na[C_5H^iPr_4]$ con $YbCl_3$ en 1,2-dimetoxietano (DME) conduce a la formación del complejo *monomérico* **24.6**.



(24.6)

Por el contrario, la reacción de $LaCl_3$ o $NdCl_3$ con dos equivalentes molares de $Na[C_5H^iPr_4]$ en THF seguida de recristalización en Et_2O conduce a los complejos **24.7**, caracterizados en estado sólido. En estas especies diméricas, hay una asociación entre los iones $[(\eta^5\text{-}C_5H^iPr_4)_2MCl_2]^-$ y Na^+ solvatado.



(24.7)

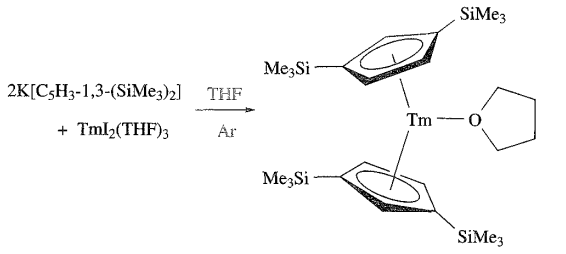
Los metalocenos de lantánido(II) para Sm, Eu e Yb se conocen desde la década de 1980 y se estabilizan utilizando el ligando voluminoso $[C_5Me_5]^-$ (Ecuaciones 24.26-24.28). Los productos se obtienen como solvatos; los metalocenos sin solvatar tienen estructuras *angulares* en estado sólido (Figura 24.4c) en lugar de una estructura tipo ferroceno. Para Sm, Eu e Yb el método más conveniente para obtener $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Ln$ parte de $LnI_2 \cdot n$THF.

$$2Na[C_5Me_5] + YbCl_2 \xrightarrow{\text{THF}} (\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Yb + 2NaCl \qquad (24.26)$$

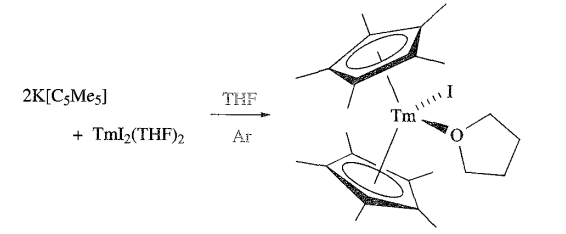
$$2K[C_5Me_5] + SmI_2 \xrightarrow{\text{THF}} (\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Sm + 2KI \qquad (24.27)$$

$$2C_5Me_5H + Eu \xrightarrow{NH_3\ \text{líquido}} (\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Eu + H_2 \qquad (24.28)$$

El primer complejo organometálico de Tm(II) se conoció en 2002. Su estabilización requiere un sustituyente C_5R_5 con más impedimento estérico que el necesario para los metalocenos de Sm(II), Eu(II) e Yb(II). La Reacción 24.29 muestra la síntesis de $\{\eta^5\text{-}C_5H_3\text{-}1,3\text{-}(SiMe_3)_2\}_2Tm(THF)$ y el uso de una atmósfera de argón resulta esencial. La Reacción 24.30 es un ejemplo de los efectos que tiene en la reacción utilizar el ligando $[C_5Me_5]^-$ en lugar de $[C_5H_3\text{-}1,3\text{-}(SiMe_3)_2]^-$.



(24.29)



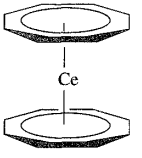
(24.30)

Derivados bis(areno)

La condensación conjunta a 77 K de 1,3,5-^{t}Bu$_3$C$_6$H$_3$ con vapores metálicos de Ln da los derivados bis(areno) (η^6-1,3,5-^{t}Bu$_3$C$_6$H$_3$)$_2$Ln. Los complejos son térmicamente estables para Ln = Nd, Tb, Dy, Ho, Er y Lu, pero inestables para Ce, Eu, Tm e Yb.

Complejos que contienen el ligando η^8-ciclooctatetraenilo

En el Capítulo 23 se describieron los complejos organometálicos sándwich y medio-sándwich que contienen ligandos con enlace π de hapticidad $\leqslant 7$, por ejemplo $[(\eta^7\text{-}C_7H_7)Mo(CO)_3]^+$. El mayor tamaño de los lantánidos permite la formación de complejos sándwich con el ligando plano, octogonal $[C_8H_8]^{2-}$ (*véase*). Los cloruros de lantánido(III) reaccionan con $K_2C_8H_8$ para dar $[(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2Ln]^-$ (Ln = La, Ce, Pr, Sm, Tb, Yb). El cerio forma también $(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2Ce$ (**24.8**), un análogo del uranoceno (*véase*) y para lantánidos con un estado de oxidación estable +2, son aislables las sales de K^+ de $[(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2Ln]^{2-}$ (Ln = Sm, Eu, Yb).



(24.8)

24.9 Metales actínidos

El hecho de que todos salvo dos de los metales actínidos sean artificiales (*véase*) afecta a la amplitud en la que se conocen sus propiedades y esto se refleja en la diferente cantidad de información que se proporciona para cada metal. La inestabilidad de los actínidos con respecto a la desintegración radiactiva ya se ha mencionado y en la Tabla 24.4 se recogen datos sobre los isótopos de vida más larga para cada elemento. Todos los actínidos son muy tóxicos, siendo extremadamente peligrosa la ingestión de emisores α de vida larga tales como ^{231}Pa; las dosis letales son pequeñísimas.

El *actinio* es un metal blando que brilla en la oscuridad. Se oxida fácilmente a Ac_2O_3 en aire húmedo y desprende H_2 del H_2O. El *torio* es relativamente estable en el aire, pero es atacado lentamente por el H_2O y rápidamente por el vapor o el HCl diluido. Al calentarlo, Th reacciona con H_2 para dar ThH_2, con halógenos para dar ThX_4 y con N_2 y C para dar nitruros y carburos; forma aleaciones con una variedad de metales (por ejemplo, Th_2Zn, $CuTh_2$). El *protactinio* es dúctil y maleable, no se corroe en el aire, pero reacciona con O_2, H_2 y los halógenos al calentar (Esquema 24.31) y con HF, HCl y H_2SO_4 concentrados.

$$\text{Pa} \begin{cases} \xrightarrow{O_2,\ \Delta} Pa_2O_5 \\ \xrightarrow{H_2,\ \Delta} PaH_3 \\ \xrightarrow{I_2,\ \Delta} PaI_5 \end{cases} \qquad (24.31)$$

Tabla 24.4 Vida media y modos de desintegración de los isótopos de vida más larga del actinio y los actínidos.

Isótopo de vida más larga	Vida media	Modo de desintegración	Isótopo de vida más larga	Vida media	Modo de desintegración
^{227}Ac	21.8 años	β^-	^{247}Bk	1.4×10^3 años	α, γ
^{232}Th	1.4×10^{10} años	α, γ	^{251}Cf	9.0×10^2 años	α, γ
^{231}Pa	3.3×10^4 años	α, γ	^{252}Es	1.3 años	α
^{238}U	4.5×10^9 años	α, γ	^{257}Fm	100 días	α, γ
^{237}Np	2.1×10^6 años	α, γ	^{258}Md	52 días	α
^{244}Pu	8.2×10^7 años	α, γ	^{259}No	58 min	α
^{243}Am	7.4×10^3 años	α, γ	^{262}Lr	3 min	α
^{247}Cm	1.6×10^7 años	α, γ			

El *uranio* experimenta corrosión en el aire; le ataca el agua y los ácidos diluidos pero no los álcalis. El Esquema 24.32 da una selección de reacciones. Con O_2 se produce UO_2 pero al calentar se forma U_3O_8.

$$\mathrm{U}\begin{cases}\xrightarrow{H_2,\ \Delta} UH_3\\ \xrightarrow{F_2,\ \Delta} UF_6\\ \xrightarrow{Cl_2,\ \Delta} UCl_4 + UCl_5 + UCl_6\\ \xrightarrow{H_2O,\ 373\ K} UO_2\end{cases} \qquad (24.32)$$

El *neptunio* es un metal reactivo que se empaña rápidamente en el aire. Reacciona con ácidos diluidos desprendiendo H_2, pero no le atacan los álcalis. A pesar de que la masa crítica (*véase*) del *plutonio* es <0.5 kg y de que es muy tóxico, su utilización como combustible nuclear y explosivo hace que sea un elemento muy estudiado. Reacciona con O_2, vapor y ácidos pero es inerte frente a los álcalis; al calentar, Pu se combina con muchos no metales para dar, por ejemplo, PuH_2, PuH_3, $PuCl_3$, PuO_2, Pu_3C_2. El *americio* es un emisor α y γ muy intenso. Se empaña lentamente en aire seco, reacciona con vapor y ácidos y al calentar forma compuestos binarios con una serie de no metales. El *curio* se corroe rápidamente en el aire; solo pueden manejarse cantidades mínimas (<20 mg en condiciones controladas). *Berquelio* y *californio* se comportan de manera similar al Cm y son atacados por el aire y los ácidos, pero no por álcali. El curio y los últimos elementos se manejan solo en laboratorios de investigación especializados.

En las secciones que quedan nos centraremos en la química de torio y uranio (los actínidos para los cuales se ha desarrollado una química más extensa) y plutonio. Los diagramas de potencial para Np, Pu y Am se incluyen en la Figura 24.6.

24.10 Compuestos inorgánicos y complejo de coordinación de torio, uranio y plutonio

Torio

La química del torio se refiere en gran medida a Th(IV) y, en disolución acuosa, no hay pruebas de ningún otro estado de oxidación. El valor de E° para el par Th^{4+}/Th es -1.9 V.

Los haluros de torio(IV) se preparan por combinación directa de los elementos. ThF_4, $ThCl_4$ y $ThBr_4$, blancos, y ThI_4, amarillo, cristalizan en redes en las cuales Th(IV) tiene coordinación 8. La reacción de ThI_4 con Th da ThI_2 y ThI_3 (ambos polimórficos) que son conductores metálicos y se formulan como $Th^{4+}(I^-)_2(e^-)_2$ y $Th^{4+}(I^-)_3(e^-)$, respectivamente. El fluoruro de torio(IV) es insoluble en agua y en disoluciones acuosas de fluoruros de metales alcalinos, pero puede prepararse un gran número de fluoruros dobles o complejos por combinación directa de sus constituyentes. Su estructura es complicada, por ejemplo $[NH_4]_3[ThF_7]$ y $[NH_4]_4[ThF_8]$ contienen cadenas infinitas de $[ThF_7]_n^{3n-}$ que consisten en Th(IV) prismático trigonal con tres topes, compartiendo lados. El cloruro de torio(IV) es soluble en agua y se conocen una serie de sales que contienen unidades $[ThCl_6]^{2-}$ octaédricas, discretas (Reacción 24.33).

$$ThCl_4 + 2MCl \rightarrow M_2ThCl_6 \qquad \text{por ejemplo M = K, Rb, Cs} \qquad (24.33)$$

El ThO_2 blanco se obtiene por descomposición térmica de $Th(ox)_2$ o $Th(NO_3)_4$ y adopta una red de CaF_2 (Figura 5.18). Precipita en disolución neutra o incluso débilmente ácida. Hoy en día, el ThO_2 tiene aplicación como catalizador de Fischer-Tropsch, pero la propiedad de emitir un resplandor azul al calentarlo condujo a su anterior uso para mantas de gas incandescentes. Como era de esperar por su elevada carga formal en el centro metálico, las disoluciones acuosas de las sales de Th(IV) contienen productos de hidrólisis como $[ThOH]^{3+}$, $[Th(OH)_2]^{2+}$. La adición de álcali a estas disoluciones da un precipitado blanco gelatinoso de $Th(OH)_4$ que se convierte en ThO_2 a >700 K.

Los complejos de coordinación de Th(IV) exhiben de modo característico números de coordinación elevados y prefieren dadores duros tales como el oxígeno, por ejemplo:

- coordinación 12: $[Th(NO_3\text{-}O,O')_6]^{2-}$ (Figura 24.5), $[Th(NO_3\text{-}O,O')_5(OPMe_3)_2]^-$;
- coordinación 10: $[Th(CO_3\text{-}O,O')_5]^{6-}$;
- coordinación 9 (prismática trigonal con tres topes): $[ThCl_2(H_2O)_7]^{2+}$;
- coordinación 8 (dodecaédrica): $[ThCl_4(OSPh_2)_4]$, α-$[Th(acac)_4]$, $[ThCl_4(THF)_4]$;
- coordinación 8 (antiprismática cuadrada): β-$[Th(acac)_4]$;
- coordinación 8 (cúbica): $[Th(NCS\text{-}N)_8]^{4-}$;
- coordinación 7: $[ThCl_4(NMe_3)_3]$.

Los números de coordinación más bajos pueden estabilizarse utilizando ligandos amida o ariloxi. En la Reacción 24.34, los ligandos bis(silil)amida son demasiado voluminosos para permitir la sustitución del último grupo cloro. Las Reacciones 24.35 y 24.36 ponen de manifiesto que el control estérico establece si

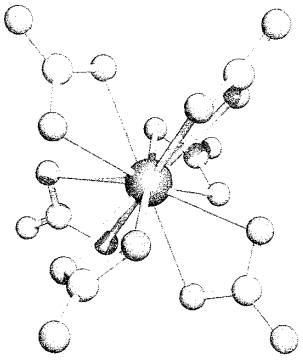


Fig. 24.5 Estructura (difracción de rayos X) de $[Th(NO_3\text{-}O,O')_6]^{2-}$ con coordinación 12 en la sal de 2,2'-bipiridinio [M. A. Khan *et al.* (1984) *Can. J. Chem.*, vol. 62, p. 850]. Código de colores: Th, marrón; N, azul; O, rojo.

$Th(OR)_4$ se estabiliza con o sin otros ligandos en la esfera de coordinación.

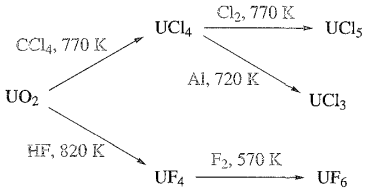
$$ThCl_4 + 3LiN(SiMe_3)_2 \rightarrow ThCl\{N(SiMe_3)_2\}_3 + 3LiCl \quad (24.34)$$

$$ThI_4 + 4KO^tBu \xrightarrow{\text{piridina/THF}} cis\text{-}Th(py)_2(O^tBu)_4 + 4KCl \quad (24.35)$$

$$ThI_4 + 4KOC_6H_3\text{-}2,6^tBu_2 \rightarrow Th(OC_6H_3\text{-}2,6^tBu_2)_4 + 4KI \quad (24.36)$$

Uranio

El uranio presenta estados de oxidación de +3 a +6, aunque los más comunes son U(IV) y U(VI). El punto de partida clave para la preparación de muchos compuestos de uranio es el UO_2 y el Esquema 24.37 muestra la síntesis de fluoruros y cloruros. El fluoruro UF_5 se prepara por reducción controlada de UF_6 pero se desproporciona rápidamente a UF_4 y UF_6.

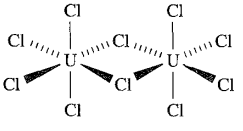


(24.37)

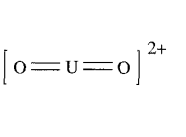
El hexafluoruro de uranio es un sólido incoloro, volátil, con una presión de vapor de 1 bar a 329 K; es de gran importancia en la separación de los isótopos de uranio (*véase*). El sólido y el vapor consisten en moléculas UF_6 octaédricas (U–F = 199 pm). El hexafluoruro se hidroliza inmediatamente en H_2O (Ecuación 24.38) y es un agente de fluoración potente. El tratamiento de UF_6 con BCl_3 da UCl_6 molecular, inestable.

$$UF_6 + H_2O \rightarrow UOF_4 + 2HF \quad (24.38)$$

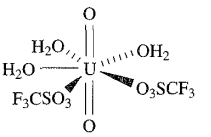
El UF_4, verde, moderadamente soluble, es un sólido inerte (pf 1309 K) con una estructura de red que contiene U(IV) de coordinación 8. El UCl_4 sólido también contiene U de coordinación 8, pero UCl_5 es un dímero (**24.9**); este último se desproporciona al calentar. Los haluros aceptan X^- para dar complejos como $NaUF_7$, Cs_2UCl_6 y $[NH_4]_4UF_8$; las sales de los metales alcalinos adoptan estructuras de red con interacciones U–F–U que dan U en entornos de coordinación elevados.



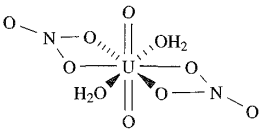
(24.9)



(24.10)



(24.11)



(24.12)

El óxido UO_3 es polimórfico y todas las formas se descomponen en el estado de oxidación mixto U_3O_8 al calentar. La mayor parte de los ácidos disuelven el UO_3 para dar disoluciones amarillas que contienen el ion uranilo (**24.10**), en forma de complejo; por ejemplo en disolución acuosa **24.10** existe como acuoion y se ha aislado la sal de perclorato de $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$, bipiramidal pentagonal. El ion $[UO_2]^{2+}$ también está presente en muchos compuestos sólidos, entre ellos uranatos alcalinotérreos (por ejemplo, $BaUO_4$) que están mejor descritos como óxidos metálicos mixtos. Las sales de uranilo de los oxoácidos incluyen $[UO_2][NO_3]_2 \cdot 6H_2O$ (*véase*); $[UO_2][MeCO_2]_2 \cdot 2H_2O$ y $[UO_2][CF_3SO_3]_2 \cdot 3H_2O$ y la coordinación de los oxoaniones y el agua coloca normalmente el centro de U(IV) en un ambiente de coordinación 7 u 8, como en **24.11** y **24.12**. En disolución acuosa, el ion $[UO_2]^{2+}$ se hidroliza parcialmente a especies como $[U_2O_5]^{2+}$ y $[U_3O_8]^{2+}$. En disolución acuosa alcalina, las especies presentes dependen de la concentración de $[UO_2]^{2+}$ y $[OH]^-$. La investigación de los complejos formados entre $[UO_2]^{2+}$ y $[OH]^-$ es difícil por la precipitación de U(VI) en forma de sales como Na_2UO_4 y $Na_2U_2O_7$. Sin embargo, si se utiliza Me_4NOH en lugar de un hidróxido de metal alcalino, se pueden aislar sales de *trans*-$[UO_2(OH)_4]^{2-}$ octaédrico. El ion $[UO_2]^{2+}$ es duro y forma un complejo más estable con F^- que con los últimos haluros. La Figura 24.6 da un diagrama de potencial para el uranio a pH = 0. La reducción de $[UO_2]^{2+}$ da en primer lugar $[UO_2]^+$, que es algo inestable con respecto a la Reacción de desproporcionación 24.39. Como en esta reacción intervienen los protones, la posición del equilibrio depende del pH. El uranio(V) puede estabilizarse con respecto a la desproporcionación formando un complejo con F^-, como $[UF_6]^-$.

$$2[UO_2]^+ + 4H^+ \rightleftharpoons [UO_2]^{2+} + U^{4+} + 2H_2O \quad (24.39)$$

El uranio metal desprende H_2 de los ácidos para dar U^{3+}, de color burdeos, que es un reductor potente (Figura 24.6). El ion U^{4+} se oxida rápidamente a $[UO_2]^{2+}$ con Cr(VI), Ce(IV) o Mn(VII), pero la oxidación con el aire es lenta. Los pares redox U^{4+}/U^{3+} y $[UO_2]^{2+}/[UO_2]^+$ son reversibles, pero el par $[UO_2]^+/U^{4+}$ no lo es: los dos primeros suponen solo transferencia de electrones, pero el último par implica una reorganización estructural alrededor del centro metálico.

Mientras que la química de coordinación del torio se ocupa solo del estado de oxidación +4, la del uranio trata de los esta-

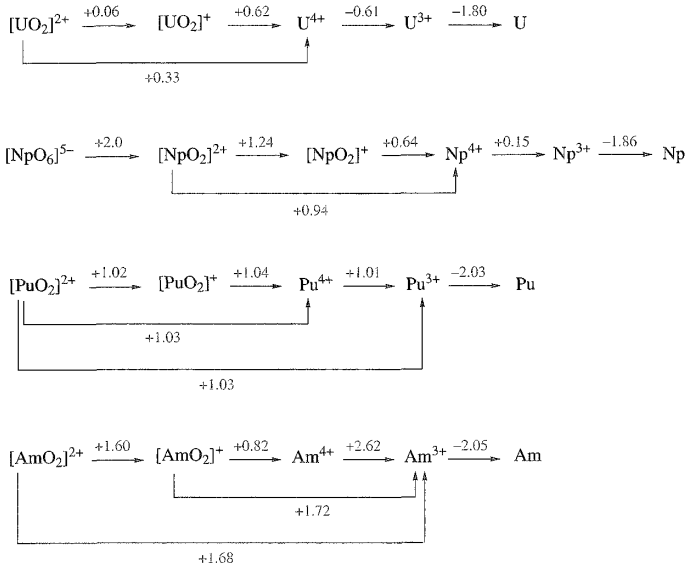
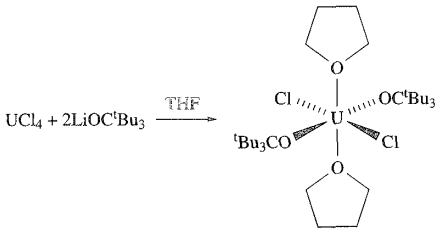


Fig. 24.6 Diagramas de Latimer para el uranio a pH = 0 y diagramas comparativos para Np, Pu y Am.

dos de oxidación +3 a +6. Para U(VI), en general está presente la unidad lineal $[UO_2]^{2+}$ en el complejo y son normales los complejos *trans*-octaédricos, bipiramidal-pentagonales y bipiramidal-hexagonales. Para otros estados de oxidación, el poliedro de coordinación está determinado esencialmente por los requisitos espaciales de los ligandos más que por los factores electrónicos y el tamaño grande del centro de U permite que se alcancen números de coordinación elevados. Los complejos con diferentes estados de oxidación y números de coordinación incluyen:

- coordinación 14: $[U(\eta^3\text{-}BH_4)_4(THF)_2]$;
- coordinación 12: $[U(NO_3\text{-}O,O')_6]^{2-}$, $[U(\eta^3\text{-}BH_3Me)_4]$;†
- coordinación 11: $[U(\eta^3\text{-}BH_4)_2(THF)_5]^+$;
- coordinación 9: $[UCl_3(18\text{-corona-}6)]^+$, $[UBr_2(H_2O)_5(MeCN)_2]^+$, $[U(H_2O)(ox)_4]^{4-}$;
- coordinación 8: $[UCl_3(DMF)_5]^+$, $[UCl(DMF)_7]^{3+}$, $[UCl_2(acac)_2(THF)_2]$, $[UO_2(18\text{-corona-}6)]^{2+}$, $[UO_2(NO_3\text{-}O,O')_2(NO_3\text{-}O)_2]^{2-}$, $[UO_2(\eta^2\text{-}O_2)_3]^{4-}$;
- coordinación 7: $UO_2Cl_2(THF)_3$, $[UO_2Cl(THF)_4]^+$, $[UO_2(OSMe_2)_5]^{2+}$;
- coordinación 6: *trans*-$[UO_2Cl_4]^{2-}$.

Números de coordinación más bajos se observan en derivados alcoxi con sustituyentes impedidos estéricamente, por ejemplo $U(OC_6H_3\text{-}2,6\text{-}{}^tBu_2)_4$ (preparación análoga a la Reacción 24.36). El complejo de U(III) $U(OC_6H_3\text{-}2,6\text{-}{}^tBu_2)_3$ es probablemente monomérico; se oxida a $UX(OC_6H_3\text{-}2,6\text{-}{}^tBu_2)_3$ (X = Cl, Br, I; oxidante = PCl_5, CBr_4, I_2, respectivamente) en el cual se ha confirmado U(IV) tetraédrico para X = I. Los disolventes de coordinación suelen conducir a un aumento en el número de coordinación, como en la Reacción 24.40.



(24.40)

Plutonio

Los estados de oxidación +3 a +7 están disponibles para el plutonio, aunque el estado +7 se conoce solo para unas pocas sales, por ejemplo Li_5PuO_6 se ha preparado por calentamiento de Li_2O y PuO_2 en O_2. De ahí que el diagrama de potencial de la Figura 24.6 muestre solo estados de oxidación de +3 a +6. En la química del estado de oxidación +6 predomina $[PuO_2]^{2+}$, si bien éste es menos estable con respecto a la reducción que $[UO_2]^{2+}$. El óxido más estable es PuO_2, formado al calentar en el aire los nitratos o hidróxidos de Pu en cualquier estado de oxidación. Aunque Pu forma PuF_6, se descompone en PuF_4 y F_2 a diferencia de la relativa estabilidad del UF_6. El cloruro binario más elevado del Pu es $PuCl_3$ aunque puede formarse $Cs_2[Pu^{IV}Cl_6]$ a partir de CsCl, $PuCl_3$ y Cl_2 a 320 K.

En disolución acuosa, $[PuO_2]^+$ es termodinámicamente inestable (pero por poco) con respecto a la Reacción de desproporción 24.41.

$$2[PuO_2]^+(aq) + 4H^+(aq) \rightarrow [PuO_2]^{2+}(aq) + Pu^{4+}(aq) + 2H_2O \qquad (24.41)$$

† η^3-$[BH_3Me]^-$ es como η^3-$[BH_4]^-$: *véase* [illegible].

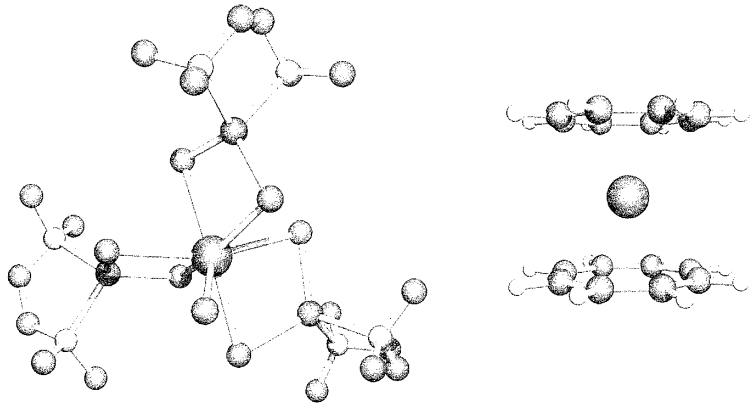


Fig. 24.7 Estructura (difracción de rayos X) de (a) $[Li(TMED)]_3[ThMe_7]$ que muestra el papel del TMED en la estabilización de la estructura (los átomos de H se omiten) [H. Lauke *et al.* (1984) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, p. 6841] y (b) $(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2Th$ [A. Avdeef *et al.* (1972) *Inorg. Chem.*, vol. 11, p. 1083]. Código de colores: Th, marrón; Li, rojo; C, gris; N, azul; H, blanco.

La proximidad de los tres primeros potenciales de reducción en la reducción de $[PuO_2]^{2+}$ (Figura 24.6) es importante. Si se disuelve PuO_2 en un exceso de $HClO_4$ (un ácido que contiene un anión de coordinación muy débil) a 298 K, la disolución en el equilibrio contiene Pu(III), Pu(IV), Pu(V) y Pu(VI). En los sistemas redox en los que interviene Pu, sin embargo, el equilibrio no siempre se alcanza rápidamente. Como en el uranio, los pares que implican solo transferencia de electrones (por ejemplo, $[PuO_2]^{2+}/[PuO_2]^{+}$) son rápidamente reversibles, pero los que suponen también transferencia de oxígeno (por ejemplo, $[PuO_2]^{+}/Pu^{4+}$) son más lentos. Ya que la hidrólisis y la formación de complejos (cuya extensión aumenta al aumentar la carga iónica, es decir, $[PuO_2]^{+} < [PuO_2]^{2+} < Pu^{3+} < Pu^{4+}$) pueden complicar también la situación, el estudio de los equilibrios y de la cinética en disolución de los compuestos de plutonio es difícil.

El método clásico de acceder a la química del plutonio es disolver el metal en HCl, $HClO_4$ o HNO_3 acuoso. Esto genera una disolución que contiene Pu(III). Sin embargo, los iones cloruro y nitrato tienen potencial para coordinarse al centro metálico y mientras que $[ClO_4]^{-}$ se coordina solo débilmente (*véase* más arriba), las sales de perclorato tienen el inconveniente de ser potencialmente explosivas. Un enfoque reciente es disolver Pu metal en ácido tríflico (ácido trifluorometanosulfónico, CF_3SO_3H) para dar Pu(III) como la sal cristalina y aislable $[Pu(H_2O)_9][CF_3SO_3]_3$. En estado sólido, $[Pu(H_2O)_9]^{3+}$ tiene una estructura prismática trigonal con tres topes, con distancias de enlace Pu–O de 247.6 (prisma) y 257.4 pm (tope).

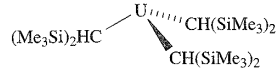
24.11 Complejos organometálicos de torio y uranio

Aunque los complejos organometálicos se conocen para todos los primeros actínidos, los compuestos de Th y U superan ampliamente los de los otros metales. Además de las propiedades radiactivas, los organoactínidos son sensibles al aire y se requiere manejarlos en atmósfera inerte.

Complejos con enlace σ

Al principio hubo alguna dificultad en preparar complejos homolépticos de alquilo o arilo con enlace σ de los actínidos, pero (como para los lantánidos, Sección 24.8) el uso del quelato TMED ($Me_2NCH_2CH_2NMe_2$) fue la clave para estabilizar la sal de Li^+ de $[ThMe_7]^{3-}$ (Ecuación 24.42 y Figura 24.7a). De manera análoga se han aislado hexaalquilos del tipo $Li_2UR_6 \cdot 7TMED$.

$$ThCl_4 + \text{exceso MeLi} \xrightarrow{Et_2O,\ TMED} [Li(TMED)]_3[ThMe_7] \qquad (24.42)$$



(24.13)

Los grupos alquilo voluminosos son también una influencia estabilizadora como pone de manifiesto el aislamiento de $U\{CH(SiMe_3)_2\}_3$ (Reacción 24.43). El sólido contiene moléculas *piramidal-trigonales* (**24.13**) aunque la desviación de la planaridad puede ser debida a efectos de empaquetamiento cristalino.

$$U(OC_6H_3\text{-}2,6^tBu_2)_3 + 3LiCH(SiMe_3)_2 \rightarrow U\{CH(SiMe_3)_2\}_3 + 3LiOC_6H_3\text{-}2,6^tBu_2 \qquad (24.43)$$

Los derivados alquilo son más estables si el metal actínido está unido también a ligandos ciclopentadienilo y las Reacciones 24.44-24.46 muestran métodos generales de síntesis donde M = Th o U.

$$(\eta^5\text{-Cp})_3MCl + RLi \xrightarrow{Et_2O} (\eta^5\text{-Cp})_3MR + LiCl \qquad (24.44)$$

$$(\eta^5\text{-Cp})_3\text{MCl} + \text{RMgX} \xrightarrow{\text{THF}} (\eta^5\text{-Cp})_3\text{MR} + \text{MgClX} \qquad (24.45)$$

$$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{MCl}_2 + 2\text{RLi} \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{MR}_2 + 2\text{LiCl} \qquad (24.46)$$

Derivados de ciclopentadienilo

Los derivados de ciclopentadienilo son abundantes entre los complejos organometálicos de Th(IV), Th(III), U(IV) y U(III) y las Reacciones 24.47-24.50 dan métodos de síntesis para las principales familias de compuestos (M = Th, U).

$$\text{MCl}_4 + 4\text{KCp} \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_6} (\eta^5\text{-Cp})_4\text{M} + 4\text{KCl} \qquad (24.47)$$

$$\text{MX}_4 + 3\text{NaCp} \xrightarrow{\text{THF}} (\eta^5\text{-Cp})_3\text{MX} + 3\text{NaX}$$

$$\text{X} = \text{Cl, Br, I} \qquad (24.48)$$

$$\text{MX}_4 + \text{TlCp} \xrightarrow{\text{THF}} (\eta^5\text{-Cp})\text{MX}_3(\text{THF})_2 + \text{TlX}$$

$$\text{X} = \text{Cl, Br} \qquad (24.49)$$

$$(\eta^5\text{-Cp})_3\text{MCl} + \text{NaC}_{10}\text{H}_8 \xrightarrow{\text{THF}} (\eta^5\text{-Cp})_3\text{M(THF)} + \text{NaCl} + \text{C}_{10}\text{H}_8 \qquad (24.50)$$

[illegible] = naftaleno (naftalida)

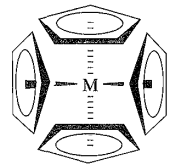
Los compuestos del tipo $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{MX}_2$ son normalmente susceptibles a una reacción de redistribución como la 24.51 a no ser que estén impedidos estéricamente como en $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{ThCl}_2$ y $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{UCl}_2$.

$$2(\eta^5\text{-Cp})_2\text{UCl}_2 \xrightarrow{\text{THF}} (\eta^5\text{-Cp})_3\text{UCl} + (\eta^5\text{-Cp})\text{UCl}_3(\text{THF})_2 \qquad (24.51)$$

Ejercicios de autoevaluación

El compuesto estéricamente impedido $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{U}$ reacciona con dos equivalentes de PhCl para dar $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{UCl}_2$, Ph_2 y $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$. A esta reacción se hace referencia como «reducción estéricamente inducida». Escribir una ecuación ajustada para la reacción global. ¿Qué se reduce en la reacción y qué dos especies experimentan oxidación?

[*Respuesta véase* W. J. Evans *et al.* (2000) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, p. 12019]



(24.14)

$(\eta^5\text{-Cp})_4\text{Th}$ incoloro y $(\eta^5\text{-Cp})_4\text{U}$ rojo son monoméricos en estado sólido con estructuras pseudotetraédricas, **24.14** ($\text{Th}^z\text{–C}$ = 287 pm, U–C = 281 pm). Se observan también estructuras tetraédricas para derivados $(\eta^5\text{-Cp})_3\text{MX}$ y $(\eta^5\text{-Cp})_3\text{M(THF)}$, mientras que $(\eta^5\text{-Cp})\text{MX}_3(\text{THF})_2$ es octaédrico. Cómo describir el enlace metal-ligando en estos y otros derivados Cp de los actínidos es tema de debate teórico. El panorama actual sugiere la intervención de los orbitales atómicos 6*d* del metal, estando los orbitales 5*f* prácticamente sin perturbar; los efectos relativistas (*véase* [illegible]) también apoyan el papel en el enlace de los orbitales atómicos 6*d* y no de los 5*f*. Las contribuciones covalentes al enlace parecen estar presentes en los complejos ciclopentadienilo de Th(IV) y U(IV), pero para Th(III) y U(III) se propone que el enlace es fundamentalmente iónico.

Pueden prepararse una serie de especies organometálicas partiendo de $(\eta^5\text{-Cp})_3\text{ThCl}$ y $(\eta^5\text{-Cp})_3\text{UCl}$ y la Figura 24.8 muestra reacciones seleccionadas de $(\eta^5\text{-Cp})_3\text{UCl}$. El complejo heterometálico $(\eta^5\text{-Cp})_3\text{UFe(CO)}_2(\eta^5\text{-Cp})$ contiene un enlace U–Fe sin puente.

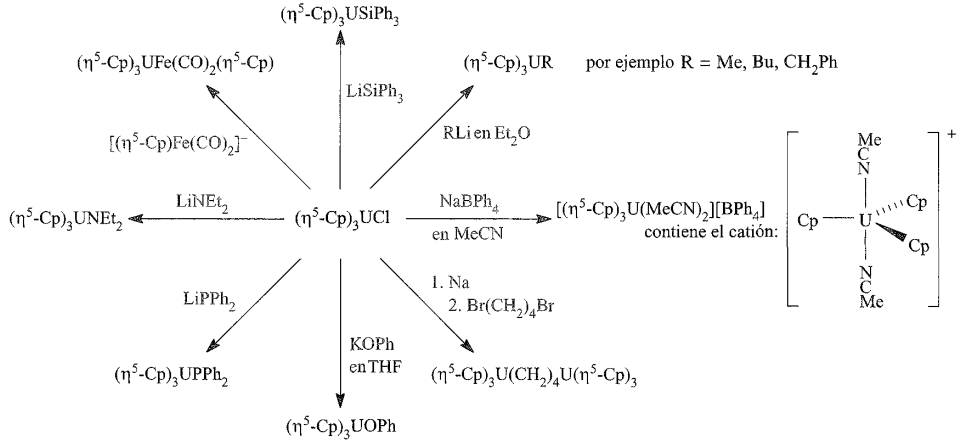
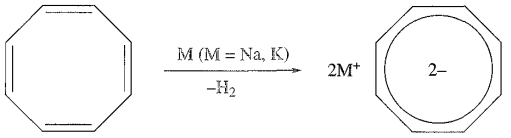


Fig. 24.8 Reacciones seleccionadas de $(\eta^5\text{-Cp})_3\text{UCl}$.

Complejos que contienen el ligando η^8-ciclooctatetraenilo

Como hemos visto, los centros grandes U(IV) y Th(IV) acomodan hasta cuatro ligandos η^5-Cp^- y no se observan complejos tipo ferroceno. Sin embargo, con el ligando de gran tamaño $[C_8H_8]^{2-}$ (Reacción 24.52) se forman complejos sándwich por la Reacción 24.53.

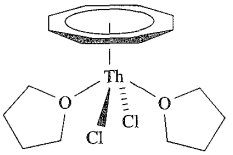


(24.52)

$$MCl_4 + 2K_2C_8H_8 \rightarrow (\eta^8\text{-}C_8H_8)_2M + 4KCl$$

$$M = Th, U \qquad (24.53)$$

$(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2U$ (*uranoceno*), verde y $(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2Th$ (*toroceno*), amarillo, son isoestructurales (Figura 24.7b, promedio Th–C = 270 pm y U–C = 265 pm). El enlace en estos metalocenos es muy estudiado por los teóricos, con argumentos que reflejan los que se han visto anteriormente para los derivados de ciclopentadienilo. El uranoceno es inflamable en el aire, pero no reacciona con H_2O a 298 K; $(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2Th$ es sensible al aire, es atacado por reactivos próticos y explota cuando está al rojo vivo.



(24.15)

La reacción de $ThCl_4$ con $(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2Th$ en THF da el complejo medio-sándwich $(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2ThCl_2(THF)_2$, **24.15**, pero la especie análoga de U(IV) se obtiene por la Reacción 24.54 y el yodo derivado por la Reacción 24.55.

$$UCl_4 + C_8H_8 + 2NaH \xrightarrow{THF} (\eta^8\text{-}C_8H_8)UCl_2(THF)_2 + 2NaCl + H_2 \qquad (24.54)$$

$$(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2U + I_2 \xrightarrow{THF} (\eta^8\text{-}C_8H_8)UI_2(THF)_2 + C_8H_8 \qquad (24.55)$$

Los haluros son sintones útiles en este área de la química, por ejemplo Reacciones 24.56 y 24.57.

$$(\eta^8\text{-}C_8H_8)UCl_2(THF)_2 + 2NaN(SiMe_3)_2 \xrightarrow{THF} (\eta^8\text{-}C_8H_8)U\{N(SiMe_3)_2\}_2 + 2NaCl \qquad (24.56)$$

$$(\eta^8\text{-}C_8H_8)UI_2(THF)_2 + 3LiCH_2SiMe_3 \xrightarrow{THF} [Li(THF)_3]^+[(\eta^8\text{-}C_8H_8)U\{CH_2SiMe_3\}_3]^- \qquad (24.57)$$

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ❑ lantánido
- ❑ actínido
- ❑ elemento transuránido
- ❑ orbital *f*
- ❑ contracción de los lantánidos

Bibliografía adicional

H. C. Aspinall (2001) *Chemistry of f-Block Elements*, Gordon and Breach Scientific Publications, Amsterdam – Una introducción general al estudio de los lantánidos y actínidos.

S. A. Cotton (1991) *Lanthanides and Actinides*, Macmillan, London – Una buena introducción general a los elementos del bloque *f*.

D. C. Hoffmann and D. M. Lee (1999) *Journal of Chemical Education*, vol. 76, p. 331 – «Química de los elementos más pesados – de átomo en átomo» es un artículo excelente que trata del desarrollo y perspectivas futuras de la química «de átomo en átomo» de los elementos transuránidos.

D. C. Hoffmann, A. Ghiorso and G. T. Seaborg (2001) *The Transuranium People: The Inside Story*, Imperial College Press, London – Una descripción personalizada del descubrimiento y la química de los elementos más pesados.

N. Kaltsoyannis and P. Scott (1999) *The f Elements*, Oxford University Press, Oxford – Un «Manual» OUP que complementa el tratamiento dado en este capítulo.

S. F. A. Kettle (1996) *Physical Inorganic Chemistry*, Spektrum, Oxford – El Capítulo 11 da una excelente introducción a las propiedades orbitálicas, espectroscópicas y magnéticas de los elementos del bloque *f*.

G. T. Seaborg (1995) *Accounts of Chemical Research*, vol. 28, p. 257 – Revisión de uno de los pioneros y ganador del Premio Nobel en el campo: «Elementos transuránidos: pasado, presente y futuro».

G. T. Seaborg, J. J. Katz and L. R. Moss (1986) *The Chemistry of the Actinide Elements*, 2nd edn, Kluwer, Dordrecht – Excelente análisis de los metales actínidos.

G. T. Seaborg and W. D. Loveland (1990) *The Elements Beyond Uranium*, Wiley, New York – Libro que cubre la síntesis de los elementos, propiedades, técnicas experimentales y aplicaciones.

G. L. Soloveichik (1994) «Actínidos: química inorgánica» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 1, p. 2 – Una revisión con muchas referencias.

Complejos organometálicos

D. L. Clark and A. P. Sattelberger (1994) «Actínidos: química organometálica» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 1, p. 19 – Una revisión con muchas referencias.

F. G. N. Cloke (1995) «Complejos con estado de oxidación cero de escandio, itrio y los elementos lantánidos» en *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, eds G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel, Pergamon, Oxford, vol. 4, p. 1.

S. A. Cotton (1997) *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 160, p. 93 – «Aspectos del enlace s lantánido-carbono».

F. T. Edelmann (1995) «Escandio, itrio y los elementos lantánidos y actínidos» en *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, eds G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel, Pergamon, Oxford, vol. 4, p. 11.

W. J. Evans (1985) *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 24, p. 131 – «Química organometálica de los lantánidos».

T. J. Marks and R. D. Ernst (1982) «Escandio, itrio y los lantánidos y actínidos» en *Comprehensive Organometallic Chemistry*, eds G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel, Pergamon, Oxford, vol. 3, p. 173.

C. J. Schaverien (1994) *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 36, p. 283 – «Química organometálica de los lantánidos».

Problemas

24.1 (a) ¿Qué es la *contracción de los lantánidos*? (b) Explicar cómo pueden separarse los lantánidos a partir de sus menas.

24.2 Utilizar las reglas de Hund para obtener el estado fundamental del ion Ce^{3+} y calcular su momento magnético. (La constante de acoplamiento espín-órbita para Ce^{3+} es 1000 cm^{-1} y así la población de otros estados que no sean el fundamental puede despreciarse a 298 K.)

24.3 Demostrar que la mayor estabilidad de un dihaluro de lantánido LnX_2 con respecto a la desproporcionación en LnX_3 y Ln es para X = I.

24.4 ¿Cómo se podría demostrar que un diyoduro de lantánido determinado, LnI_2, tiene carácter salino más que metálico?

24.5 Comentar cada una de las siguientes observaciones:
(a) ΔH° para la formación de $[Ln(EDTA)(H_2O)_x]^-$ ($x = 2$ o 3) en disolución acuosa es casi constante para todos los Ln y es casi cero.
(b) El valor de E° para el par Ce(IV)/Ce(III) (medido a pH 0) disminuye a lo largo de la serie de ácidos $HClO_4$, HNO_3, H_2SO_4, HCl.
(c) $BaCeO_3$ tiene estructura de perovsquita.

24.6 Comentar la observación de que los espectros electrónicos de los complejos lantánidos contienen muchas absorciones algunas de las cuales son débiles y finas y similares a las de los iones metálicos en fase gas y algunas de las cuales son anchas y están afectadas por los ligandos presentes.

24.7 Analizar la variación en los números de coordinación entre los complejos de los metales 4*f*.

24.8 La reacción de $Ln(NCS)_3$ con $[NCS]^-$ en diversas condiciones conduce a aniones discretos tales como $[Ln(NCS)_6]^{3-}$, $[Ln(NCS)_7(H_2O)]^{4-}$ y $[Ln(NCS)_7]^{4-}$. ¿Qué puede decirse sobre posibles estructuras para estas especies?

24.9 (a) Dar una breve explicación de la formación de enlaces σ Ln–C y de los complejos con ligandos ciclopentadienilo y comentar el papel de los disolventes de coordinación. (b) Sugerir los productos de las reacciones de $SmCl_3$ y SmI_2 con $K_2C_8H_8$.

24.10 (a) Considerando la Figura 24.6, sugerir un método para separar Am de U, Np y Pu. (b) ¿Qué es de esperar que ocurra cuando se agita una disolución de $NpO_2(ClO_4)_2$ en $HClO_4$ 1 M con amalgama de Zn y el líquido resultante se decanta de la amalgama y se deja al aire?

24.11 Se reducen 25.00 cm^3 de una disolución **X** que contiene 21.4 g U(VI) dm^{-3} con amalgama de Zn, se decanta el líquido de la amalgama y después de airearlo durante 5 minutos se valora con una disolución de Ce(IV) 0.1200 mol dm^{-3}; se necesitan 37.5 cm^3 de esta última para la reoxidación del uranio a U(VI). La disolución **X** (100 cm^3) se reduce y se airea como antes y se trata con un exceso de KF acuoso, diluido. El precipitado resultante (después de secarlo a 570 K) pesa 2.826 g. Se pasa O_2 seco sobre el precipitado a 1070 K, después de lo cual el producto sólido pesa 1.386 g. Este producto se disuelve en agua y el fluoruro de la disolución precipita como PbClF, obteniéndose 2.355g. Deducir lo que se pueda en relación con los cambios químicos en estos experimentos.

24.12 Sugerir los productos probables en las reacciones siguientes: (a) UF_4 con F_2 a 570 K; (b) Pa_2O_5 con $SOCl_2$ seguido de calentamiento con H_2; (c) UO_3 con H_2 a 650 K; (d) calentamiento de UCl_5; (e) UCl_3 con $NaOC_6H_2$-2,4,6-Me_3.

24.13 Decir qué rasgos estructurales son de esperar en el estado sólido de (a) $Cs_2[NpO_2(acac)_3]$, (b) $Np(BH_4)_4$, (c) la sal de guanidinio de $[ThF_3(CO_3)_3]^{5-}$, (d) $Li_3[LuMe_6]\cdot 3DME$, (e) $Sm\{CH(SiMe_3)_2\}_3$ y (f) un complejo cuyo análisis muestra una composición $[UO_2][CF_3SO_3]_2\cdot 2(18\text{-corona-}6)\cdot 5H_2O$.

24.14 Identificar los isótopos **A**-**F** en la siguiente secuencia de reacciones nucleares:

(a) $^{238}U \xrightarrow{(n,\gamma)} \mathbf{A} \xrightarrow{-\beta^-} \mathbf{B} \xrightarrow{-\beta^-} \mathbf{C}$

(b) $\mathbf{D} \xrightarrow{-\beta^-} \mathbf{E} \xrightarrow{(n,\gamma)} {}^{242}Am \xrightarrow{-\beta^-} \mathbf{F}$

24.15 Identificar los isótopos iniciales **A**-**E** en cada una de las siguientes síntesis de elementos transactínidos:

(a) $\mathbf{A} + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{256}_{101}Md + n$

(b) $\mathbf{B} + {}^{16}_{8}O \rightarrow {}^{255}_{102}No + 5n$

(c) $\mathbf{C} + {}^{11}_{5}B \rightarrow {}^{256}_{103}Lr + 4n$

(d) $\mathbb{D} + {}^{18}_{8}O \rightarrow {}^{261}_{104}Rf + 5n$

(e) $\mathbb{E} + {}^{18}_{8}O \rightarrow {}^{263}_{106}Sg + 4n$

24.16 Analizar las siguientes afirmaciones:

(a) El torio forma yoduros de fórmula ThI_2, ThI_3 y ThI_4.

(b) En estado sólido, las sales de $[UO_2]^{2+}$ contienen un catión lineal.

(c) Las reacciones de NaOR con UCl_4 conducen a complejos monoméricos $U(OR)_4$.

24.17 (a) ¿Qué productos de Th son de esperar en la reacción de $(\eta^5\text{-Cp})_3ThCl$ con (i) $Na[(\eta^5\text{-Cp})Ru(CO)_2]$, (ii) LiCHMeEt, (iii) $LiCH_2Ph$?

(b) ¿Qué ventaja tiene $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2ThCl_2$ respecto a $(\eta^5\text{-Cp})_2ThCl_2$ como producto de partida?

(c) ¿Cómo podría reaccionar $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)UI_2(THF)_3$ con $K_2C_8H_8$?

24.18 (a) Proponer un método para preparar $U(\eta^3\text{-}C_3H_5)_4$.

(b) ¿Cómo podría reaccionar $U(\eta^3\text{-}C_3H_5)_4$ con HCl?

(c) $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(\eta^8\text{-}C_8H_8)TLC$ es dimérico, pero su aducto de THF es un monómero. Dibujar la estructura de estos compuestos y comentar el papel que desempeñan los disolventes de coordinación en la estabilización de otros complejos monoméricos de organotorio y organouranio.

24.19 Analizar las siguientes observaciones:

(a) Muchos óxidos actínidos son no estequiométricos, pero pocos óxidos de lantánidos lo son.

(b) El ion $[NpO_6]^{5-}$ puede prepararse en disolución acuosa solo si la disolución es fuertemente alcalina.

(c) Una disolución que contiene Pu(IV) experimenta una desproporcionación despreciable en presencia de un exceso de H_2SO_4 molar.

24.20 Hacer una breve descripción de los aspectos de los compuestos organometálicos formados por lantánidos y actínidos y destacar las principales diferencias entre familias de complejos organometálicos de los bloques *d* y *f*.

Problemas generales

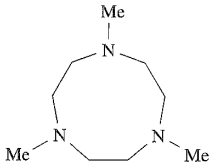
24.21 Comentar cada una de las siguientes afirmaciones.

(a) Los complejos de Ln^{2+} son reductores fuertes.

(b) En estado sólido, $Cp_2YbF(THF)$ existe como dímero puente, mientras que $Cp_2YbCl(THF)$ y $Cp_2YbBr(THF)$ son monoméricos.

(c) En $[Th(NO_3\text{-}O,O')_3\{(C_6H_{11})_2SO\}_4]^+[Th(NO_3-O,O')_5\{(C_6H_{11})_2SO\}_2]^-$, los ligandos sulfóxido están unidos por *O* y no por *S*.

24.22 (a) La reacción de $ScCl_3 \cdot n$THF con un equivalente del ligando **24.16** da un compuesto neutro **A** en el cual el metal está en posición octaédrica. **A** reacciona con tres equivalentes de MeLi para dar **B**. Proponer estructuras para **A** y **B**. ¿Cuál es el estado de oxidación del metal en cada compuesto?



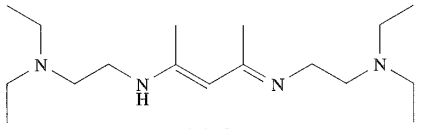
(24.16)

(b) El complejo $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2La\{C_6H_3\text{-}2,6\text{-}(CH_2NMe_2)_2\}]$ tiene coordinación 5. Proponer, razonando, una estructura para este complejo.

24.23 (a) La Tabla 24.3 da el valor «calculado» de μ_{ef} para Eu^{3+} como 0. ¿En qué se basa este cálculo? Explicar por qué los valores *observados* de μ_{ef} para Eu^{3+} son mayores de cero.

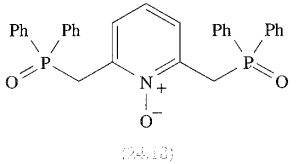
(b) El complejo $UO_2Cl_2(THF)_3$ contiene *un* ligando THF lábil y forma fácilmente un complejo de diuranio, **A**, que contiene U(VI) de coordinación 7 con unidades *trans*-UO_2. **A** es el precursor de varios complejos mononucleares. Por ejemplo, un mol de **A** reacciona con cuatro moles de $K[O\text{-}2,6\text{-}{}^tBu_2C_6H_3]$ para dar dos moles de **B** y con cuatro moles de Ph_3PO eliminando todos los THF coordinados para dar dos moles de **C**. Sugerir la identidad de **A**, **B** y **C** y establecer el ambiente de coordinación esperado para el centro de U(VI) en cada producto.

24.24 (a) El compuesto **24.17** reacciona con MeLi perdiendo CH_4 para dar **A**. Cuando **A** reacciona con $TbBr_3$ se forma un complejo **B** que contiene terbio cuyo espectro de masas muestra una envoltura de picos a *m*/*z* 614 como pico de masa más elevada. Proponer la identidad de **A** y **B** y dar la posible estructura de **B**. Explicar de qué manera confirma la aparición de la envoltura de picos a *m*/*z* 614 en el espectro de masas el número de átomos de Br en el producto (*pista*: *véase*).



(24.17)

(b) El ligando **24.18** en un sistema mixto de disolventes EtOH/MeOH extrae Pu(IV) de HNO_3 acuoso. Se ha aislado el complejo de coordinación 10 $[Pu(\mathbf{24.18})_2(NO_3)_2]^{2+}$ a partir del sistema de extracción EtOH/MeOH como sal de nitrato. Proponer cómo puede coordinarse el ligando **24.18** al Pu(IV) y establecer cómo puede lograrse el número de coordinación 10.



(24.18)

Capítulo 25

Complejos de los metales del bloque *d*: mecanismos de reacción

TEMAS

- Complejos cinéticamente lábiles e inertes
- Mecanismos disociativos, asociativos y de intercambio
- Parámetros de activación
- Sustitución en complejos plano-cuadrados
- Sustitución y racemización en complejos octaédricos
- Procesos de transferencia de electrones

25.1 Introducción

Ya hemos mencionado algunos aspectos de los mecanismos de las reacciones inorgánicas: centros metálicos *cinéticamente inertes* como Co(III) (Sección 21.10) y tipos de reacciones organometálicas (Sección 23.7). Ahora, vamos a estudiar con más detalle los mecanismos de la sustitución de ligandos y las reacciones de transferencia de electrones en complejos de coordinación; para las reacciones de sustitución, limitaremos nuestra atención a los complejos plano-cuadrados y octaédricos, para los cuales abundan los datos cinéticos.

Un mecanismo propuesto *debe* ser consistente con todos los hechos experimentales. Un mecanismo no puede probarse ya que otro mecanismo puede asimismo ser consistente con los datos experimentales.

25.2 Sustitución de ligandos: algunas cuestiones generales

En una reacción de sustitución de un ligando:

$$ML_xX + Y \rightarrow ML_xY + X$$

X es el *grupo saliente* e Y es el *grupo entrante*.

Complejos cinéticamente inertes y lábiles

Los complejos metálicos que experimentan reacciones con $t_{\frac{1}{2}} \leqslant 1$ minuto se describen como *cinéticamente lábiles*. Si la reacción dura apreciablemente más que eso, el complejo es *cinéticamente inerte*.

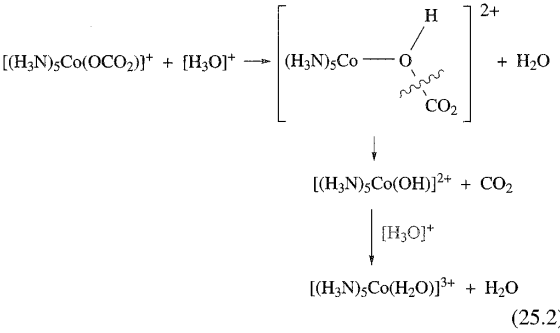
No hay relación entre la estabilidad *termodinámica* de un complejo y su labilidad frente a la sustitución. Por ejemplo, los valores de ΔG°_{hid} para Cr^{3+} y Fe^{3+} son casi iguales pero $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (d^3) experimenta la sustitución lentamente y $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (d^5 de alto espín) rápidamente. Análogamente, aunque la constante de formación global de $[Hg(CN)_4]^{2-}$ es mayor que la de $[Fe(CN)_6]^{4-}$, el complejo de Hg(II) intercambia rápidamente $[CN]^-$ con cianuro marcado isotópicamente, mientras que el intercambio es extremadamente lento para $[Fe(CN)_6]^{4-}$. La falta de reactividad cinética de los complejos octaédricos d^3 y d^6 de bajo espín está asociada en parte con efectos del campo cristalino (*véase* Sección 20.4).

Las ecuaciones estequiométricas no dicen nada sobre el mecanismo

Los procesos que tienen lugar en una reacción no son necesariamente obvios al ser la ecuación estequiométrica. Por ejemplo, la Reacción 25.1 podría sugerir un mecanismo de sustitución directa de $[CO_3]^{2-}$ coordinado por H_2O.

$$[(H_3N)_5Co(CO_3)]^+ + 2[H_3O]^+ \rightarrow [(H_3N)_5Co(H_2O)]^{3+} + CO_2 + 2H_2O \qquad (25.1)$$

Sin embargo, el uso de $H_2{}^{18}O$ como disolvente demuestra que todo el oxígeno del acuocomplejo proviene del carbonato y el Esquema 25.2 muestra el mecanismo propuesto para la reacción.



(25.2)

Tipos de mecanismos de sustitución

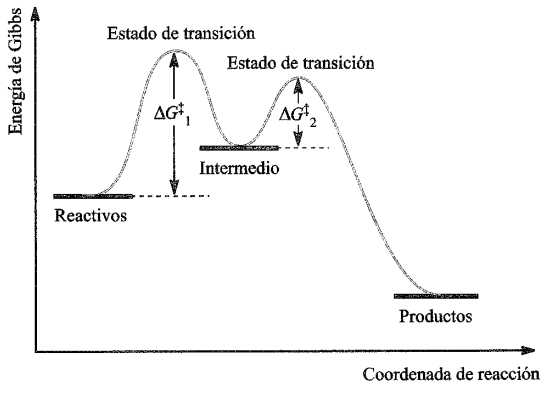
En las sustituciones inorgánicas, los mecanismos limitantes pueden ser *disociativos* (*D*), en el cual el intermedio tiene un número de coordinación más bajo que el complejo de partida (Ecuación 25.3) y *asociativos* (*A*), en el cual el intermedio tiene un número de coordinación más elevado (Ecuación 25.4).[†]

Los mecanismos de reacción *disociativo* y *asociativo* suponen rutas en dos etapas y un *intermedio*.

$$\left.\begin{array}{l} ML_xX \rightarrow \underset{\text{intermedio}}{ML_x} + \underset{\text{grupo saliente}}{X} \\ ML_x + \underset{\text{grupo entrante}}{Y} \rightarrow ML_xY \end{array}\right\} \textit{disociativo (D)} \qquad (25.3)$$

$$\left.\begin{array}{l} ML_xX + \underset{\text{grupo entrante}}{Y} \rightarrow \underset{\text{intermedio}}{ML_xXY} \\ ML_xXY \rightarrow ML_xY + \underset{\text{grupo saliente}}{X} \end{array}\right\} \textit{asociativo (A)} \qquad (25.34$$

Un *intermedio* ocurre en un mínimo de energía localizado; puede ser detectado y, a veces, aislado. Un *estado de transición* ocurre en un máximo de energía y no puede ser aislado.



En la mayor parte de los mecanismos de sustitución de complejos metálicos, se cree que la formación del enlace entre el metal y el grupo entrante es *simultánea* a la ruptura del enlace entre el metal y el grupo saliente (Ecuación 25.5). Este es el mecanismo de *intercambio* (*I*).

$$\underset{\text{grupo entrante}}{Y} + ML_xX \rightarrow Y\cdots ML_x\cdots X \rightarrow ML_xY + \underset{\text{grupo saliente}}{X} \qquad (25.5)$$

[†] La terminología para los mecanismos de sustitución inorgánicos no es la misma que para las sustituciones nucleófilas orgánicas. Como a los lectores ya les resultará familiar la notación S_N1 (unimolecular) y S_N2 (bimolecular), puede resultar de utilidad señalar que el mecanismo *D* corresponde a S_N1 e I_a a S_N2.

En un mecanismo *I*, no hay intermedio pero son posibles diferentes estados de transición. Pueden identificarse dos tipos de mecanismo de intercambio:

- *intercambio disociativo* (I_d), en el cual la ruptura de enlace predomina sobre la formación de enlace;
- *intercambio asociativo* (I_a), en el cual la formación de enlace predomina sobre la ruptura de enlace.

En un mecanismo I_a, la velocidad de reacción depende del grupo entrante. En un mecanismo I_d, la velocidad depende solo en muy pequeña medida del grupo entrante. Normalmente es difícil distinguir entre procesos *A* e I_a, *D* e I_d, I_a, e I_d.

Un mecanismo de *intercambio* (*I*) es un proceso concertado en el cual *no* hay especies *intermedias* con un número de coordinación diferente al del complejo de partida.

Parámetros de activación

El diagrama contiguo que distingue entre un estado de transición y un intermedio también muestra la energía de Gibbs de activación, $\Delta G^{\ddagger}$, para cada etapa en el mecanismo de reacción en dos etapas. La entalpía y la entropía de activación, $\Delta H^{\ddagger}$ y $\Delta S^{\ddagger}$, obtenidas a partir de la dependencia con la temperatura de las constantes de velocidad, pueden esclarecer los mecanismos. La Ecuación 25.6 da la relación entre la constante de velocidad, la temperatura y los parámetros de activación.

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \frac{-\Delta H^{\ddagger}}{RT} + \ln\left(\frac{k'}{h}\right) + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} \qquad (25.6)$$

donde k = constante de velocidad, T = temperatura (K), $\Delta H^{\ddagger}$ = entalpía de activación (J mol^{-1}), $\Delta S^{\ddagger}$ = entropía de activación (J K^{-1} mol^{-1}), R = constante molar de los gases, k' = constante de Boltzmann, h = constante de Planck.[§]

Por la Ecuación 25.6, la representación de $\ln(k/T)$ frente a $1/T$ (*diagrama de Eyring*) es lineal; los parámetros de activación $\Delta H^{\ddagger}$ y $\Delta S^{\ddagger}$ pueden determinarse como se muestra en la Figura 25.1.

Los valores de $\Delta S^{\ddagger}$ son útiles especialmente para distinguir entre mecanismos asociativos y disociativos. Un *valor negativo grande* de $\Delta S^{\ddagger}$ indica un mecanismo *asociativo*, es decir, hay una disminución de entropía al asociarse el grupo entrante con el complejo de partida. Sin embargo, hay que tener cuidado; la reorganización del disolvente puede tener como resultado valores negativos de $\Delta S^{\ddagger}$ incluso para un mecanismo disociativo y de ahí el calificativo de que $\Delta S^{\ddagger}$ debe ser *grande* y negativo para indicar un mecanismo asociativo.

La dependencia de la constante de velocidad con la presión conduce a la medida del *volumen de activación*, $\Delta V^{\ddagger}$ (Ecuación 25.7).

[§] Constantes físicas: *véase* interior de la contraportada de este libro.

Tabla 25.1 Parámetros de activación para la sustitución en complejos plano-cuadrados seleccionados (*véase* [illegible] para abreviaturas de los ligandos).

Reactantes	$\Delta H^{\ddagger}$/kJ mol^{-1}	$\Delta S^{\ddagger}$/JK^{-1} mol^{-1}	$\Delta V^{\ddagger}$/cm^3 mol^{-1}
$[Pt(dien)Cl]^+ + H_2O$	+84	−63	−10
$[Pt(dien)Cl]^+ + [N_3]^-$	+65	−71	−8.5
trans-$[PtCl_2(PEt_3)_2]$ + py	+14	−25	−14
trans-$[PtCl(NO_2)(py)_2]$ + py	+12	−24	−9

o, en forma integrada:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d(\ln k)}{dP} &= \frac{-\Delta V^{\ddagger}}{RT} \\ \ln\left(\frac{k_{(P_1)}}{k_{(P_2)}}\right) &= \frac{-\Delta V^{\ddagger}}{RT}\,(P_1 - P_2) \end{aligned}\right\} \qquad (25.7)$$

donde k = constante de velocidad; P = presión; $\Delta V^{\ddagger}$ = volumen de activación (cm^3 mol^{-1}); R = constante molar de los gases; T = temperatura (K).

Una reacción en la cual el estado de transición tiene un volumen mayor que el estado inicial muestra un $\Delta V^{\ddagger}$ positivo, mientras que un $\Delta V^{\ddagger}$ negativo corresponde a una situación en la que el estado de transición se comprime respecto a los reactantes. Después de tener en cuenta cualquier cambio de volumen del disolvente (que es importante si intervienen iones solvatados), el signo de $\Delta V^{\ddagger}$, en principio, debería distinguir entre un mecanismo asociativo y disociativo.

Un valor negativo de $\Delta V^{\ddagger}$ indica un mecanismo asociativo; un valor positivo sugiere que el mecanismo es disociativo.

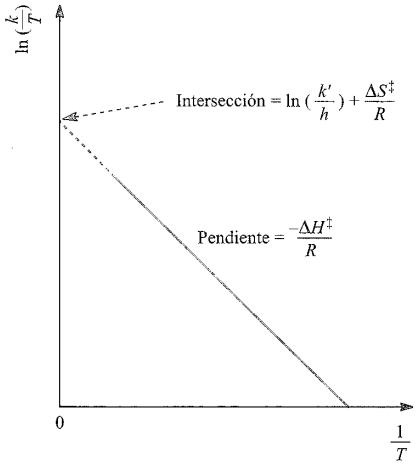


Fig. 25.1 Un diagrama de Eyring permite determinar los parámetros de activación $\Delta H^{\ddagger}$ y $\Delta S^{\ddagger}$ a partir de la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura; la línea de puntos representa una extrapolación. *Véase* [illegible] para la definición de cantidades.

25.3 Sustitución en complejos plano-cuadrados

Los complejos con una configuración d^8 dan con frecuencia plano-cuadrados (*véase* [illegible]), especialmente cuando hay un campo cristalino grande: Rh(I), Ir(I), Pt(II), Pd(II), Au(III). Sin embargo, los complejos con coordinación 4 de Ni(II) pueden ser tetraédricos o plano-cuadrados. La mayor parte del trabajo cinético sobre sistemas plano-cuadrados se ha llevado a cabo en complejos de Pt(II) porque la velocidad de la sustitución de ligandos es adecuadamente lenta. Aunque los datos para los complejos de Pd(II) y Au(III) indican una similitud entre sus mecanismos de sustitución y los de los complejos de Pt(II), *no se puede suponer justificadamente* una semejanza en la cinética de una serie de complejos relacionados estructuralmente, que experimenten sustituciones análogas.

Ecuaciones de velocidad, mecanismos y efecto *trans*

La opinión más generalizada, basada en una gran cantidad de trabajo experimental, es que las reacciones de sustitución nucleófila en complejos de Pt(II) plano-cuadrados transcurre normalmente por un mecanismo *asociativo* (A o I_a). Los valores negativos de $\Delta S^{\ddagger}$ y $\Delta V^{\ddagger}$ apoyan esta propuesta (Tabla 25.1). La observación de que las constantes de velocidad para la sustitución de Cl^- por H_2O en $[PtCl_4]^{2-}$, $[PtCl_3(NH_3)]^-$, $[PtCl_2(NH_3)_2]$ y $[PtCl(NH_3)_3]^+$ son similares sugiere un mecanismo asociativo, ya que un mecanismo disociativo sería de esperar que mostrase una dependencia apreciable de la carga del complejo.

La Reacción 25.8 muestra la sustitución de X por Y en un complejo de Pt(II) plano-cuadrado.

$$PtL_3X + Y \rightarrow PtL_3Y + X \qquad (25.8)$$

La forma normal de la ley de velocidad experimental viene dada por la Ecuación 25.9 que indica que la reacción transcurre por dos rutas simultáneamente.†

$$\text{Velocidad} = -\frac{d[PtL_3X]}{dt} = k_1[PtL_3X] + k_2[PtL_3X][Y] \qquad (25.9)$$

La Reacción 25.8 debería estudiarse normalmente en condiciones de pseudoprimer orden, con Y (así como el disolvente, S) en

† En las ecuaciones de velocidad, [ ] significa «concentración de» y no debe confundirse con el uso de corchetes en las fórmulas de los complejos en otros contextos. Por esta razón se omite [ ] en las fórmulas de la mayor parte de las ecuaciones correspondientes a reacciones en este capítulo.

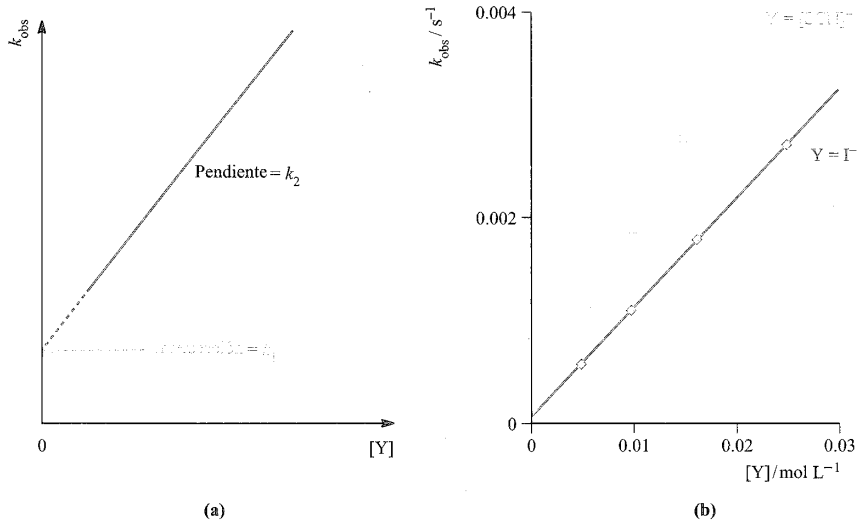


Fig. 25.2 (a) Determinación de las constantes de velocidad k_1 y k_2 (Ecuación 25.11) a partir de los datos observados para la sustitución de ligandos en un complejo plano-cuadrado; Y es el ligando entrante. La línea de puntos representa una extrapolación. (b) Representación de k_{obs} frente a la concentración del grupo entrante para la reacción de *trans*-$[PtCl_2(py)_2$ con $[SCN]^-$ o con I^-; ambas reacciones se llevan a cabo en MeOH y así hay un punto de corte común. [Datos de: U: Belluco *et al.* (1965) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, p. 241.]

un gran exceso. Esto significa que, como $[Y]_t \approx [Y]_0$, y $[S]_t \approx [S]_0$ (donde los subíndices representan tiempo t y tiempo cero), podemos escribir de nuevo la Ecuación 25.9 en la forma de la Ecuación 25.10 donde k_{obs} es la constante de velocidad observada y está relacionada con k_1 y k_2 por la Ecuación 25.11.

$$\text{Velocidad} = -\frac{d[PtL_3X]}{dt} = k_{obs}[PtL_3X] \qquad (25.10)$$

$$k_{obs} = k_1 + k_2[Y] \qquad (25.11)$$

Si se llevan a cabo una serie de reacciones con diferentes concentraciones de Y (siempre en condiciones de pseudoprimer orden) se pueden obtener k_1 y k_2 (Figura 25.2a). Los datos representados de esta manera, pero con diferentes grupos entrantes y el *mismo disolvente*, ponen de manifiesto la dependencia de k_1 con el disolvente ya que hay un punto de corte común (Figura 25.2b); si se repite la cinética utilizando diferentes disolventes, se observa un punto de corte común diferente.

La contribución de los dos términos de la Ecuación 25.9 a la velocidad global refleja el predominio relativo de un mecanismo sobre el otro. El término k_2 se origina del mecanismo asociativo que supone el ataque de Y sobre PtL_3X en la etapa determinante de la velocidad y, cuando Y es un buen nucleófilo, el término k_2 predomina. El término k_1 podría parecer que indica un mecanismo disociativo simultáneo. Sin embargo, los datos experimentales muestran que el término k_1 se hace dominante si la reacción se lleva a cabo en disolventes polares y su contribución disminuye en disolventes no polares. Esto indica la participación del disolvente y la Ecuación 25.9 está más completa escrita en la forma de la Ecuación 25.12, en la cual S es el disolvente. Como S está en un gran exceso, su concentración es de hecho constante durante la reacción (es decir, condiciones de pseudoprimer orden) y, de esta manera, comparando las Ecuaciones 25.9 y 25.12, $k_1 = k_3[S]$.

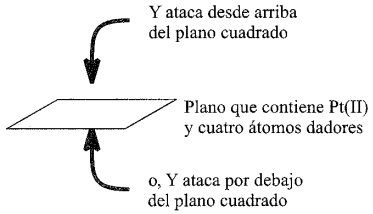
$$\text{Velocidad} = -\frac{d[PtL_3X]}{dt} = k_3[PtL_3X][S] + k_2[PtL_3X][Y] \qquad (25.12)$$

Cuando el disolvente es un ligando potencial (por ejemplo, H_2O), compite con el grupo entrante Y en la etapa determinante de la velocidad de la reacción y X puede ser desplazado por Y o S. La sustitución de S por Y ocurre entonces en una etapa *rápida*, es decir, *no determinante de la velocidad*. Los dos caminos competidores por los que transcurre la Reacción 25.8 se muestran en el Esquema 25.13.

$$\begin{array}{l} PtL_3X + Y \xrightarrow{k_2} PtL_3Y + X \\ \text{compite con:} \\ PtL_3X + S \xrightarrow{k_1} PtL_3S + X \\ PtL_3S + Y \xrightarrow{\text{rápido}} PtL_3Y + S \end{array} \qquad (25.13)$$

Una razón adicional a favor de que los dos términos, k_1 y k_2, sean asociativos es que *ambas* constantes de velocidad disminuyen cuando el impedimento estérico de Y o L aumenta.

En la mayoría de las reacciones, la sustitución en Pt(II) plano cuadrado es *estereoretentiva*: el grupo entrante toma la posición de coordinación ocupada previamente por el grupo saliente. Un mecanismo *A* o I_a implica un intermedio o estado de transición con coordinación 5 y, como la diferencia de energía entre las diferentes geometrías de coordinación 5 es pequeña, sería de esperar que la transposición de especies de coordinación 5 fuese sencilla a no ser que, por ejemplo, esté impedida estéricamente (*A* o I_a) o su vida media sea demasiado corta (I_a). La retención estereoquímica puede concebirse como se muestra en la Figura 25.3 (en la cual se ignora la participación del disolvente). ¿Por qué la Figura 25.3 muestra específicamente una especie *bipiramidal*



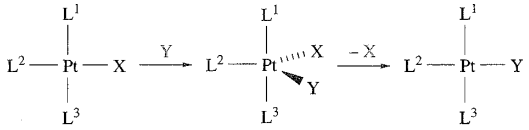
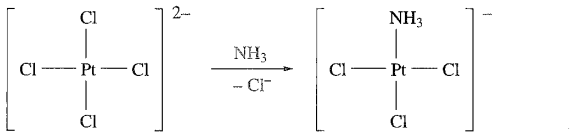


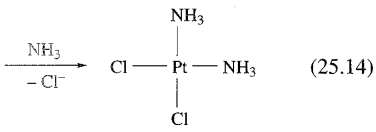
Fig. 25.3 El ataque inicial del grupo entrante a un centro Pt(II) plano cuadrado es desde arriba o por debajo del plano. El nucleófilo Y se coordina entonces para dar una especie bipiramidal trigonal que pierde X con retención de la estereoquímica.

trigonal como intermedio o estado de transición? Para responder a esa pregunta hay que considerar más datos experimentales:

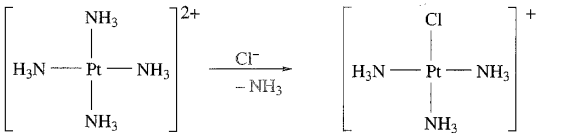
La elección del grupo saliente en un complejo plano cuadrado está determinada por la naturaleza del ligando *trans* respecto a él; esto es el *efecto trans* y es de origen *cinético*.

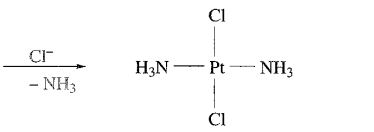
Las Reacciones 25.14 y 25.15 ilustran el funcionamiento del efecto *trans*: el *cis*- y el *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ se preparan *específicamente* por diferentes caminos de sustitución.†





(25.14)





(25.15)

† El uso de términos *efecto trans* e *influencia trans* en diferentes libros de texto no es consistente y puede provocar confusión; debe prestarse atención a las definiciones específicas.

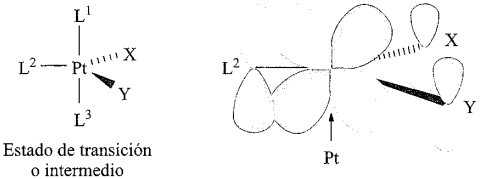


Fig. 25.4 En el plano trigonal del estado de transición o intermedio con coordinación 5 (*véase* Figura 25.3), puede ocurrir una interacción de enlace π entre un orbital *d* del metal (por ejemplo, d_{xy}) y orbitales adecuados (por ejemplo, orbitales atómicos *p* u orbitales moleculares de simetría π) del ligando L^2 (el ligando *trans* al grupo saliente), X (grupo saliente) e Y (grupo entrante). Obsérvese que los ligandos no necesariamente contribuyen al esquema de enlace π, por ejemplo NH_3.

Un factor que contribuye al efecto *trans* es la influencia *trans* (*véase* Sección 20.6). El segundo factor, que trata del origen *cinético* del efecto *trans*, es el de la densidad de electrones π compartida en el estado de transición o intermedio con coordinación 5 como se muestra en la Figura 25.4: el ligando L^2 es *trans* al grupo saliente, X, en el complejo plano cuadrado inicial y es también *trans* al grupo entrante, Y, en el complejo plano cuadrado final (Figura 25.3). Estos tres ligandos y el centro metálico pueden comunicarse electrónicamente a través de un enlace π *solo* si todos ellos están en el *mismo plano* en el estado de transición o intermedio. Esto implica que la especie de coordinación 5 debe ser bipiramidal trigonal y no piramidal de base cuadrada. Si L^2 es un π aceptor fuerte (por ejemplo, CO), estabilizará el estado de transición aceptando densidad electrónica que cede el nucleófilo entrante al centro metálico y facilitará por tanto la sustitución en la posición *trans* respecto a él. El orden general del efecto *trans* (es decir, la capacidad de los ligandos para dirigir una sustitución *trans*) abarca un factor de aproximadamente 10^6 en la velocidad y es:

$$H_2O \approx [OH]^- \approx NH_3 \approx py < Cl^- < Br^- < I^- \approx [NO_2]^- < Ph^- < Me^- < PR_3 \approx H^- \ll CO \approx [CN]^- \approx C_2H_4$$

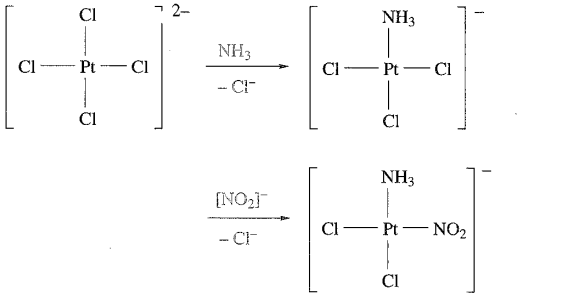
La velocidad de sustitución experimental está afectada tanto por la influencia *trans* del estado fundamental como por el efecto *trans* cinético y es difícil explicar la secuencia anterior en términos de factores individuales. No hay una relación cercana entre la magnitud relativa de la influencia *trans* y del efecto *trans*. Sin embargo, el esquema de enlace π de la Figura 25.4 ayuda realmente a explicar la fuerte capacidad para dirigir a *trans* de CO, $[CN]^-$ y etileno.

El efecto *trans* es útil para idear síntesis de complejos de Pt(II), por ejemplo la preparación selectiva de isómeros *cis* y *trans* de $[PtCl_2(NH_3)_2]$ (Esquemas 25.14 y 25.15) y de $[PtCl_2(NH_3)(NO_2)]^-$ (Esquemas 25.16 y 25.17).

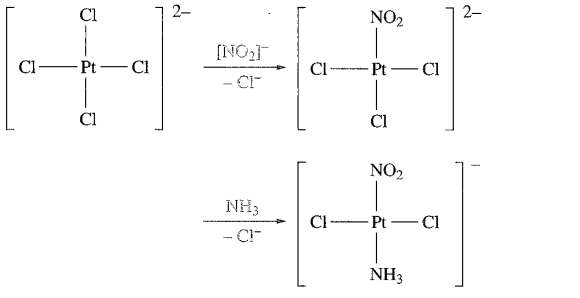
Tabla 25.2 Valores de n_{Pt} para ligandos entrantes, Y, en la Reacción 25.18; los valores son relativos a n_{Pt} para MeOH = 0 y están medidos a 298 K.[‡]

Ligando	Cl^-	NH_3	py	Br^-	I^-	$[CN]^-$	PPh_3
n_{Pt}	3.04	3.07	3.19	4.18	5.46	7.14	8.93

[‡]Para más datos, *véase*: R. G. Pearson, H. Sobel and J. Songstad (1968) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 90, p. 319.



(25.16)



(25.17)

Para terminar, debemos señalar que existe de hecho un pequeño efecto *cis* pero en general es de mucha menor importancia que el efecto *trans*.

Nucleofilia de los ligandos

Si se estudia cómo depende del grupo entrante la velocidad de sustitución por Y en un complejo dado, entonces para la mayoría de las reacciones en Pt(II) la constante de velocidad k_2 (Ecuación 25.9) aumenta en el orden:

$$H_2O < NH_3 \approx Cl^- < py < Br^- < I^- < [CN]^- < PR_3$$

Esto se denomina *secuencia de nucleofilia* para la sustitución en Pt(II) plano cuadrado y el orden está de acuerdo con el hecho de que Pt(II) sea un centro metálico blando (*véase* Tabla 7.3). Se define un *parámetro de nucleofilia*, n_{Pt}, en la Ecuación 25.19 donde k'_2 es la constante de velocidad para la Reacción 25.18 con Y = MeOH (es decir, para Y = MeOH, $n_{Pt} = 0$).

$$trans\text{-}[PtCl_2(py)_2] + Y \rightarrow trans\text{-}[PtCl(py)_2Y]^+ + Cl^- \qquad (25.18)$$

(La ecuación se escribe suponiendo que Y es un ligando neutro.)

$$n_{Pt} = \log \frac{k_2}{k'_2} \quad \text{o} \quad n_{Pt} = \log k_2 - \log k'_2 \qquad (25.19)$$

Los valores de n_{Pt} varían considerablemente (Tabla 25.2) e ilustran la dependencia de la velocidad de sustitución con la nucleofilia del grupo entrante. No hay correlación entre n_{Pt} y la fuerza del nucleófilo como base de Brønsted.

El *parámetro de nucleofilia*, n_{Pt}, describe la dependencia de la velocidad de sustitución en un complejo plano cuadrado de Pt(II) con la nucleofilia del grupo entrante.

Si consideramos ahora reacciones de sustitución de nucleófilos con otros complejos de Pt(II), se observan relaciones lineales entre los valores de log k_2 y n_{Pt} como se ilustra en la Figura 25.5. Para la reacción general 25.8 (en la cual los ligandos L *no* tienen que ser idénticos), se define la Ecuación 25.20 donde s es el *factor de discriminación de la nucleofilia* y k'_2 es la constante de velocidad cuando el nucleófilo es MeOH.

$$\log k_2 = s(n_{Pt}) + \log k'_2 \qquad (25.20)$$

Para un sustrato determinado, s puede obtenerse a partir de la pendiente de la línea en la Figura 25.5; cada complejo tiene un valor característico de s y en la Tabla 25.3 se dan valores seleccionados. El valor relativamente pequeño de s para $[Pt(dien)(H_2O)]^{2+}$ indica que este complejo no discrimina tanto entre ligandos entrantes como, por ejemplo, *trans*-$[PtCl_2(PEt_3)_2]$; es decir, $[Pt(dien)(H_2O)]^{2+}$ es en general más reactivo frente a la sustitución que otros complejos de la tabla, lo que está de acuerdo con el hecho de que el H_2O es un buen grupo saliente.

El *factor de discriminación de la nucleofilia*, s, es característico de un complejo plano cuadrado de Pt(II) determinado y describe la sensibilidad del complejo a la variación de la nucleofilia del ligando entrante.

25.4 Sustitución y racemización en complejos octaédricos

La mayor parte de los estudios sobre mecanismos de sustitución en complejos metálicos octaédricos están relacionados con los complejos tipo Werner; los complejos organometálicos se han incorporado al campo de investigación más recientemente. Entre los primeros, los candidatos más comunes para el estudio han sido las especies de Cr(III) (d^3) y las de Co(III) (d^6) de bajo espín. Estos complejos son cinéticamente inertes, su velocidad de reacción es relativamente lenta y puede seguirse fácilmente por técnicas convencionales. Los de Rh(III) e Ir(III) (ambos d^6 de bajo espín) también experimentan reacciones de sustitución muy lentas. No hay un mecanismo general por el que los complejos oc-

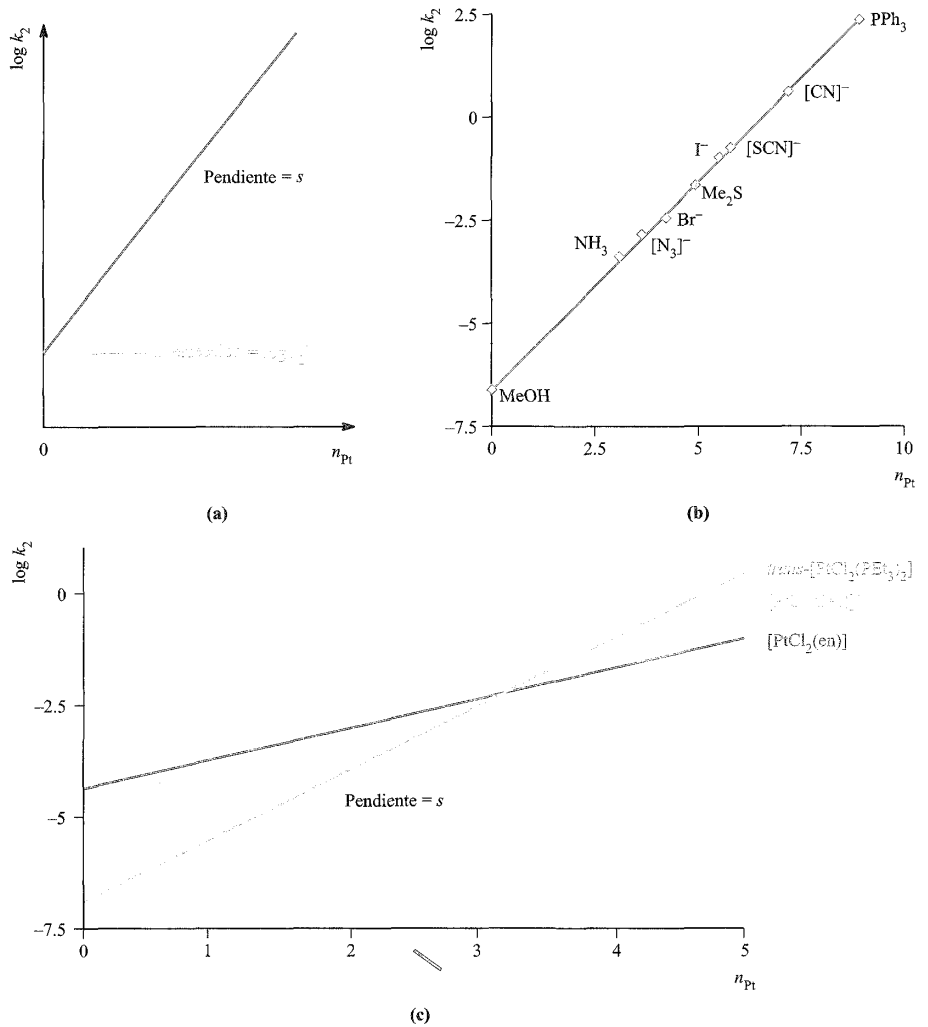


Fig. 25.5 (a) El factor de discriminación de la nucleofilia, s, para un complejo plano cuadrado de Pt(II) determinado puede obtenerse a partir de la representación de log k_2 (la constante de velocidad de segundo orden, *véase* [illegible]) frente a n_{Pt} (parámetro de nucleofilia, *véase* [illegible]). Los resultados experimentales se representan de esta manera en el gráfico (b) que muestra los datos para la reacción de *trans*-$[PtCl_2(py)_2]$ con diferentes nucleófilos en MeOH a 298 o 303 K. [Datos de: R. G. Pearson *et al.* (1968) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 90, p. 319.] (c) Representación de log k_2 frente a n_{Pt} para tres complejos plano-cuadrados de Pt(II); cada gráfico es del mismo tipo que el (b). La pendiente de cada línea da s, factor de discriminación de la nucleofilia, para ese complejo en particular. [Datos de: U. Belluco *et al.* (1965) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, p. 241.]

taédricos experimenten la sustitución y por eso hay que tener cuidado al abordar la interpretación de los datos cinéticos.

Intercambio de agua

El intercambio de H_2O de coordinación por agua marcada isotópicamente se ha investigado para una amplia variedad de especies octaédricas $[M(H_2O)_6]^{n+}$ (el Co^{3+} no está entre ellas porque es inestable en disolución acuosa, *véase* [illegible]). La Reacción 25.21, donde M es un metal del bloque *s*, *p* o *d*, puede estudiarse por espectroscopía ^{17}O-RMN y así pueden determinarse las constantes de velocidad.

$$[M(H_2O)_6]^{n+} + H_2(^{17}O) \rightarrow [M(H_2O)_5\{H_2(^{17}O)\}]^{n+} + H_2O \quad (25.21)$$

Las constantes de velocidad de primer orden para el intercambio de agua de coordinación muestran las siguientes tendencias:

- en un grupo de metales del bloque *s* o *p*, la constante de velocidad aumenta al aumentar el radio catiónico;

Tabla 25.3 Factores de discriminación de la nucleofilia, *s*, para complejos plano-cuadrados de Pt(II) seleccionados. (*Véase* [illegible] para abreviaturas de los ligandos.)

Complejo	*s*
trans-$[PtCl_2(PEt_3)_2]$	1.43
trans-$[PtCl_2(AsEt_3)_2]$	1.25
trans-$[PtCl_2(py)_2]$	1.0
$[PtCl_2(en)]$	0.64
$[PtBr(dien)]^+$	0.75
$[PtCl(dien)]^+$	0.65
$[Pt(dien)(H_2O)]^{2+}$	0.44

Tabla 25.4 Volúmenes de activación para reacciones de intercambio de agua (Ecuación 25.21).

Ion metálico	Configuración d^n de alto espín	$\Delta V^{\ddagger}$/cm^3 mol^{-1}
V^{2+}	d^3	−4.1
Mn^{2+}	d^5	−5.4
Fe^{2+}	d^6	+3.7
Co^{2+}	d^7	+6.1
Ni^{2+}	d^8	+7.2
Ti^{3+}	d^1	−12.1
V^{3+}	d^2	−8.9
Cr^{3+}	d^3	−9.6
Fe^{3+}	d^5	−5.4

- para cationes de radio similar (por ejemplo, Li^+, Mg^{2+}, Ga^{3+}), el aumento de la carga iónica ralentiza la sustitución;
- entre iones M^{2+} del bloque *d*, *no* hay correlación entre constante de velocidad y tamaño iónico, pero las tendencias sí que indican una correlación con la configuración electrónica;
- los datos limitados para iones M^{3+} del bloque *d* también apoyan una correlación entre constante de velocidad y configuración electrónica.

La Tabla 25.4 da los volúmenes de activación para la Reacción 25.21 con iones metálicos seleccionados de la primera fila del bloque *d*. El cambio en los valores de $\Delta V^{\ddagger}$ de negativo a positivo indica un cambio de mecanismo asociativo a disociativo y sugiere que la formación de enlace se hace menos (y la ruptura de enlace más) importante al pasar de configuración d^3 a d^8. Para los iones M^{3+} de la Tabla 25.4, los valores de $\Delta V^{\ddagger}$ sugieren un mecanismo asociativo. Cuando se dispone de datos, parece que interviene un proceso asociativo en los iones metálicos de la segunda y tercera fila, de acuerdo con la idea de que los centros metálicos más grandes pueden facilitar la asociación con el ligando entrante.

Las constantes de velocidad de primer orden, *k*, para la Reacción 25.21 varían enormemente entre los metales de la primera fila del bloque *d* (todos M^{n+} de alto espín en los hexaacuo complejos):

- Cr^{2+} (d^4) y Cu^{2+} (d^9) son muy lábiles cinéticamente ($k \geqslant 10^8$ s^{-1});

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 25.1 Enlace reversible del NO al $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$: un ejemplo del uso de la fotolisis flash

En la **Sección 14.8** se describió el complejo $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$ en relación con el ensayo del anillo marrón para el ion nitrato. El enlace del NO es reversible:

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + NO \overset{K_{NO}}{\rightleftharpoons} [Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+} + H_2O$$

y la formación de $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$ puede seguirse por la aparición en el espectro electrónico de absorciones a 336, 451 y 585 nm con ε_{max} = 440, 265 y 85 L mol^{-1} cm^{-1}, respectivamente. A 296 K, en una disolución tampón a pH = 5.0, el valor de la constante de equilibrio es $K_{NO} = 1.15 \times 10^3$. El espectro IR de $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$ tiene una absorción a 1810 cm^{-1} asignada a ν(NO) que está de acuerdo con la formulación $[Fe^{III}(H_2O)_5(NO^-)]^{2+}$.

La cinética del enlace reversible de NO a $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ puede estudiarse por *fotolisis flash* siguiendo los cambios en el espectro de absorción. La irradiación de $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$ a una longitud de onda de 532 nm tiene como resultado la rápida disociación de NO y la pérdida de las absorciones a 336, 451 y 585 nm, es decir, el equilibrio anterior se desplaza hacia la izquierda. Siguiendo el «flash», el equilibrio se reestablece en 0.2 ms (a 298 K) y la velocidad a la cual $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$ se forma de nuevo puede determinarse por la reaparición de tres absorciones características. La constante de velocidad observada, k_{obs}, es 3.0×10^4 s^{-1}. En condiciones de pseudoprimer orden (es decir, con $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ en gran exceso), puede determinarse la constante de velocidad para las reacciones directa e inversa:

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + NO \underset{k_{off}}{\overset{k_{on}}{\rightleftharpoons}} [Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+} + H_2O$$

$$k_{obs} = k_{on}[Fe(H_2O)_6{}^{2+}] + k_{off}$$

en la cual los corchetes ahora significan concentración.

A una temperatura dada, los valores de k_{on} y k_{off} pueden obtenerse a partir de la pendiente y el punto de corte de una representación lineal de la variación de k_{obs} con la concentración de $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$: a 298 K, $k_{on} = (1.42 + 0.04) \times 10^6$ L mol^{-1} s^{-1} y $k_{off} = 3240 \pm 750$ s^{-1}.

Bibliografía adicional

A. Wanat, T. Schneppensieper, G. Stochel, R. van Eldik, E. Bill and K. Wieghardt (2002) *Inorganic Chemistry*, vol. 41, p. 4– «Cinética, mecanismo y espectroscopía del enlace reversible del óxido nítrico a hierro(II) hidratado. Una reacción de libro de texto universitario, revisada».

Tabla 25.5 Cambios en EECC al convertir un complejo octaédrico de alto espín en un estado de transición piramidal de base cuadrada (para un proceso disociativo) o bipiramidal pentagonal (para un proceso asociativo), permaneciendo constantes otros factores (*véase* texto).

Ion metálico (alto espín)	d^n	ΔEECC/Δ_o	
		Piramidal de base cuadrada	Bipiramidal pentagonal
Sc^{2+}	d^1	+0.06	+0.13
Ti^{2+}	d^2	+0.11	+0.26
V^{2+}	d^3	−0.20	−0.43
Cr^{2+}	d^4	+0.31	−0.11
Mn^{2+}	d^5	0	0
Fe^{2+}	d^6	+0.06	+0.13
Co^{2+}	d^7	+0.11	+0.26
Ni^{2+}	d^8	−0.20	−0.43
Cu^{2+}	d^9	+0.31	−0.11
Zn^{2+}	d^{10}	0	0

- Cr^{3+} (d^3) es cinéticamente inerte ($k \approx 10^{-3}$ s^{-1});
- Mn^{2+} (d^5), Fe^{2+} (d^6), Co^{2+} (d^7) y Ni^{2+} (d^8) son lábiles cinéticamente ($k \approx 10^4$ a 10^7 s^{-1});
- V^{2+} (d^2) tiene $k \approx 10^2$ s^{-1}, es decir, es considerablemente menos lábil que los últimos iones M^{2+}.

Aunque se pueden relacionar algunas de estas tendencias con los efectos EECC como se ve a continuación, los efectos de carga son también importantes; por ejemplo, compárese $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ ($k = 2.1 \times 10^7$ s^{-1}) y $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ($k = 1.6 \times 10^2$ s^{-1}), ambos d^5 de alto espín.

La velocidad de intercambio de agua en hexaacuocomplejos de alto espín sigue las secuencias:

$$V^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < Mn^{2+} < Zn^{2+} < Cr^{2+} < Cu^{2+}$$

y

$$Cr^{3+} \ll V^{3+} < Fe^{3+} < Ti^{3+}$$

Para una serie de iones de la misma carga y aproximadamente del mismo tamaño que experimentan la misma reacción por el mismo mecanismo, se puede suponer razonablemente que la frecuencia de colisión y los valores de $\Delta S^{\ddagger}$ son aproximadamente constantes y que la variación de la velocidad va a tener su origen en la variación de $\Delta H^{\ddagger}$. Supongamos que esta última surge de la pérdida o ganancia de EECC (*véase* Tabla 20.3) al pasar del complejo inicial al estado de transición: *una pérdida de EECC significa un aumento de la energía de activación para la reacción y por tanto una disminución de la velocidad.* El desdoblamiento de los orbitales *d* depende de la geometría de coordinación (Figuras 20.8 y 20.10) y se puede calcular el cambio en EECC al formarse un estado de transición. Dichos cálculos hacen suposiciones que en realidad no es probable que sean válidas (por ejemplo, longitudes de enlace M–L constantes) pero, a efectos *comparativos*, los resultados tienen algún significado. La Tabla 25.5 recoge los resultados de dichos cálculos para complejos M^{2+} octaédricos de alto espín que pasan a estados de transición con coordinación 5 o 7; esto proporciona un modelo para procesos disociativos y asociativos. Para cualquiera de los modelos y a pesar de la sencillez de la teoría del campo cristalino, hay una concordancia cualitativa moderadamente buena entre el orden de labilidad calculado y el observado; los efectos de Jahn-Teller contribuyen a la elevada velocidad de Cr^{2+} y Cu^{2+}.

Mecanismo de Eigen-Wilkins

El intercambio de agua es siempre más rápido que las sustituciones con otros ligandos entrantes. Vamos a considerar la Reacción 25.22.

$$ML_6 + Y \rightarrow \text{productos} \qquad (25.22)$$

El mecanismo puede ser asociativo (A o I_a) o disociativo (D o I_d) y no es fácil en absoluto distinguirlos aunque las leyes de velocidad sean diferentes. Un mecanismo asociativo supone un intermedio o estado de transición con coordinación 7 y, estéricamente, un mecanismo asociativo parece menos probable que uno disociativo. No obstante, los volúmenes de activación indican a veces un mecanismo asociativo (*véase* Tabla 20.4). Sin embargo, *para la mayor parte de las sustituciones de ligandos en complejos octaédricos, las pruebas experimentales apoyan mecanismos disociativos.* Con frecuencia se observan dos casos limitantes para la Reacción general 25.22:

- a concentración elevada de Y, la velocidad de sustitución es independiente de Y, lo que señala un mecanismo disociativo;
- a concentración baja de Y, la velocidad de reacción depende de Y y de ML_6, lo que sugiere un mecanismo asociativo;

Estas contradicciones aparentes se explican por el *mecanismo de Eigen-Wilkins.*

El *mecanismo de Eigen-Wilkins* se aplica a la sustitución de ligandos en un complejo octaédrico. Se forma en primer lugar un *complejo de encuentro* entre el sustrato y el ligando entrante en una etapa de preequilibrio y a esto le sigue la pérdida del ligando saliente en la etapa determinante de la velocidad.

Consideremos la Reacción 25.22. La primera etapa en el mecanismo de Eigen-Wilkins es la difusión conjunta de ML_6 e Y para formar un *complejo de encuentro débilmente unido* (Equilibrio 25.23).

$$ML_6 + Y \overset{K_E}{\rightleftharpoons} \underbrace{\{ML_6, Y\}}_{\text{complejo de encuentro}} \qquad (25.23)$$

Normalmente, la velocidad de formación de $\{ML_6, Y\}$ y la reacción inversa a ML_6 e Y son mucho más rápidas que la conversión posterior de $\{ML_6, Y\}$ en los productos. Así, la formación de $\{ML_6, Y\}$ es un *preequilibrio.* La constante de equilibrio, K_E, rara vez puede determinarse experimentalmente pero puede estimarse utilizando modelos teóricos. La etapa determinante de la

Tabla 25.6 Constantes de velocidad, k, para la Reacción 25.31; *véase Ecuación* 25.25 para la ley de velocidad.

Ligando entrante, Y	NH_3	py	$[MeCO_2]^-$	F^-	$[SCN]^-$
$k \times 10^{-4}/s^{-1}$	3	3	3	0.8	0.6

velocidad en el mecanismo de Eigen-Wilkins es la Etapa 25.24 con una constante de velocidad k; la ley de velocidad global es la Ecuación 25.25.

$$\{ML_6, Y\} \xrightarrow{k} \text{Productos} \qquad (25.24)$$

$$\text{Velocidad} = k[\{ML_6, Y\}] \qquad (25.25)$$

La concentración de $\{ML_6, Y\}$ no puede medirse directamente y debe utilizarse un valor estimado de K_E[†] que está relacionado con $[\{ML_6, Y\}]$ por la Ecuación 25.26.

$$K_E = \frac{[\{ML_6, Y\}]}{[ML_6][Y]} \qquad (25.26)$$

La concentración *total* de ML_6 y $\{ML_6, Y\}$ en la Ecuación 25.23 es medible porque es la concentración inicial del complejo; supongamos que es $[M]_{total}$ (Ecuación 25.27). De esta manera, tenemos la Expresión 25.28 para $[ML_6]$.

$$\left.\begin{aligned} [M]_{total} &= [ML_6] + [\{ML_6, Y\}] \\ [M]_{total} &= [ML_6] + K_E[ML_6][Y] \\ &= [ML_6](1 + K_E[Y]) \end{aligned}\right\} \qquad (25.27)$$

$$[ML_6] = \frac{[M]_{total}}{1 + K_E[Y]} \qquad (25.28)$$

Ahora se puede volver a escribir la Ecuación de velocidad 25.25 en la forma de la Ecuación 25.29 sustituyendo $[\{ML_6, Y\}]$ (de la Ecuación 25.26) y $[ML_6]$ (de la Ecuación 25.28).

$$\text{Velocidad} = \frac{kK_E[M]_{total}[Y]}{1 + K_E[Y]} \qquad (25.29)$$

Esta ecuación parece complicada, pero a *concentración baja de Y* donde $K_E[Y] \ll 1$, la Ecuación 25.29 se aproxima a la Ecuación 25.30, una ecuación de velocidad de segundo orden en la cual k_{obs} es la constante de velocidad observada.

$$\text{Velocidad} = kK_E[M]_{total}[Y] = k_{obs}[M]_{total}[Y] \qquad (25.30)$$

Como k_{obs} puede medirse experimentalmente y K_E puede estimarse teóricamente, podemos estimar k por la expresión $k = k_{obs}/K_E$ que se deduce de la Ecuación 25.30. La Tabla 25.6 da valores de k para la Reacción 25.31 para diferentes ligandos entrantes. El hecho de que k varíe tan poco es consistente con un mecanismo I_d. Si el mecanismo fuese asociativo, la velocidad dependería más de la naturaleza de Y.

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + Y \rightarrow [Ni(H_2O)_5Y]^{2+} + H_2O \qquad (25.31)$$

La sustitución de un ligando sin carga (por ejemplo, H_2O) por un ligando aniónico (por ejemplo, Cl^-) se llama *anación*.

A *concentración elevada de Y* (por ejemplo, cuando Y es el disolvente), $K_E[Y] \gg 1$ y la Ecuación 25.29 se aproxima a la Ecuación 25.32, una ecuación de velocidad de primer orden que *no depende* del ligando entrante. El valor de k puede medirse directamente ($k_{obs} = k$).

$$\text{Velocidad} = k[M]_{total} \qquad (25.32)$$

La reacción de intercambio de agua 25.21 ilustra un caso en el que el ligando entrante es el disolvente.

Vamos a estudiar ahora más detenidamente las tendencias *experimentales* que son consistentes con mecanismos disociativos (D o I_d) para la sustitución en complejos octaédricos; el I_d está respaldado en muchos casos.

La velocidad de la sustitución de ligandos depende normalmente de la *naturaleza del ligando saliente*.

$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + X^- \qquad (25.33)$$

Para la Reacción 25.33, la velocidad de sustitución aumenta con X^- en el orden siguiente:

$$[OH]^- < NH_3 \approx [NCS]^- < [MeCO_2]^- < Cl^- < Br^- < I^- < [NO_3]^-$$

Esta tendencia guarda correlación con la fuerza del enlace M–X (cuanto más fuerte es el enlace, menor es la velocidad) lo que está de acuerdo con que la etapa determinante de la velocidad implique la ruptura de enlace en una etapa disociativa. Podemos dar un paso más: la representación de log k (donde k es la constante de velocidad para la Reacción directa 25.33) frente a log K (donde K es la constante de equilibrio para la Reacción 25.33) es lineal *con una pendiente de* 1.0 (Figura 25.6). Las Ecuaciones 25.34 y 25.35 relacionan log k y log K con $\Delta G^\ddagger$ (energía de Gibbs de activación) y ΔG (energía de Gibbs de reacción), respectivamente. De ahí se deduce que la relación lineal entre log k y log K representa una relación lineal entre $\Delta G^\ddagger$ y ΔG, la denominada *relación lineal de energía libre* (LFER).[§]

$$\Delta G^\ddagger \propto -\log k \qquad (25.34)$$

$$\Delta G^\ddagger \propto -\log K \qquad (25.35)$$

La interpretación de LFER en la Figura 25.6 en términos de mecanismos es que el estado de transición está estrechamente relacionado con el producto $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ y, por tanto, el estado de transición supone, como mucho, solo una débil interacción Co···X. Esto es consistente con un proceso disociativo (D o I_d).

[†] K_E puede estimarse utilizando un enfoque electrostático: para detalles sobre la teoría, *véase* R. G. Wilkins (1991) *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2nd edn, Wiley-VCH, Weinheim, p. 206.

[§] Para LFER pueden utilizarse también $\ln k$ y $\ln K$, pero lo normal es utilizar relaciones log-log. Obsérvese que energía libre es lo mismo que energía de Gibbs.

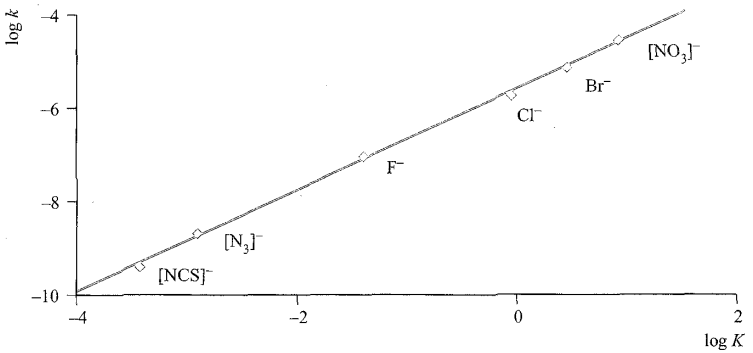
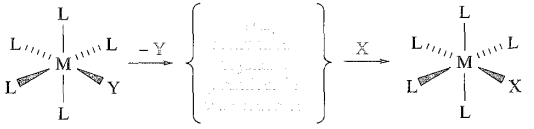


Fig. 25.6 Representación de log k frente a log K para grupos salientes seleccionados en la Reacción 25.33. [Datos de: A. Haim (1970), *Inorg. Chem.*, vol. 9, p. 426.]

Estereoquímica de la sustitución

Aunque la mayor parte de las sustituciones en complejos octaédricos suponen mecanismos D o I_d, vamos a considerar las consecuencias estereoquímicas solo del mecanismo D porque éste implica una especie con coordinación 5 que puede visualizarse fácilmente (Ecuación 25.36).



(25.36)

La Tabla 25.7 da la distribución de isómeros en los productos de las reacciones de H_2O con *cis* y *trans*-$[CoCl(en)_2Z]^+$. La especificidad de los sustituyentes en *cis*-$[CoCl(en)_2Z]^+$ se extiende a otros nucleófilos (y a otros complejos *cis*) y se explica en términos de una especie *piramidal de base cuadrada* que tiene una única posición de ataque para el H_2O (Figura 25.7a). Partiendo de *trans*-$[CoCl(en)_2Z]^+$, la estereoquímica de la sustitución no siempre es específica y se observan efectos similares en otros complejos *trans*. La Figura 25.7b muestra que si después de la pérdida de Cl^- se forma una especie *bipiramidal trigonal*, el ataque en el plano ecuatorial puede tener lugar en una de las tres posiciones para dar isómeros *cis* y *trans*. Puede imaginarse una estabilización de la especie bipiramidal trigonal por enlace π en el que interviene el ligando Z en *trans* (es decir, como en la Figura 25.4). No hay duda de que este argumento racionaliza estas observaciones, pero hay que aceptar la suposición de que no tiene lugar ninguna transposición durante la vida media de la especie con coordinación 5. (Ya hemos estudiado anteriormente las transposiciones en complejos con coordinación 5; *véase* por ejemplo el final de la Sección 2.11.)

Hidrólisis catalizada por base

Las reacciones de sustitución de aminocomplejos de Co(III) están catalizadas por $[OH]^-$ y para la Reacción 25.37, la ley de velocidad es la Ecuación 25.38.

$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + [OH]^- \rightarrow [Co(NH_3)_5OH]^{2+} + X^- \qquad (25.37)$$

$$\text{Velocidad} = k_{obs}[Co(NH_3)_5X^{2+}[OH^-] \qquad (25.38)$$

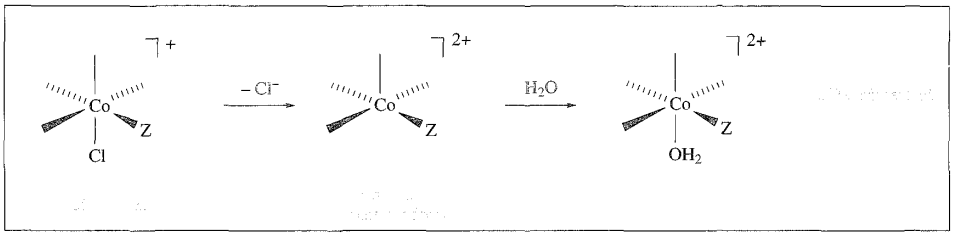
El hecho de que $[OH]^-$ aparezca en la ecuación de velocidad demuestra que desempeña un papel determinante en la velocidad. Sin embargo, esto *no* es porque $[OH]^-$ ataque al centro metálico sino más bien porque desprotona un ligando NH_3 coordinado. Las Etapas 25.39-25.41 muestran el *mecanismo de base conjugada* (mecanismo *Dcb* o S_N1cb). En primer lugar se establece un preequilibrio seguido de la pérdida de X^- para dar una especie amida reactiva **25.1** y, finalmente, la formación del producto en una etapa rápida.

Tabla 25.7 Distribución de isómeros en la reacción de *cis* y *trans*-$[CoCl(en)_2Z]^+$ con H_2O.

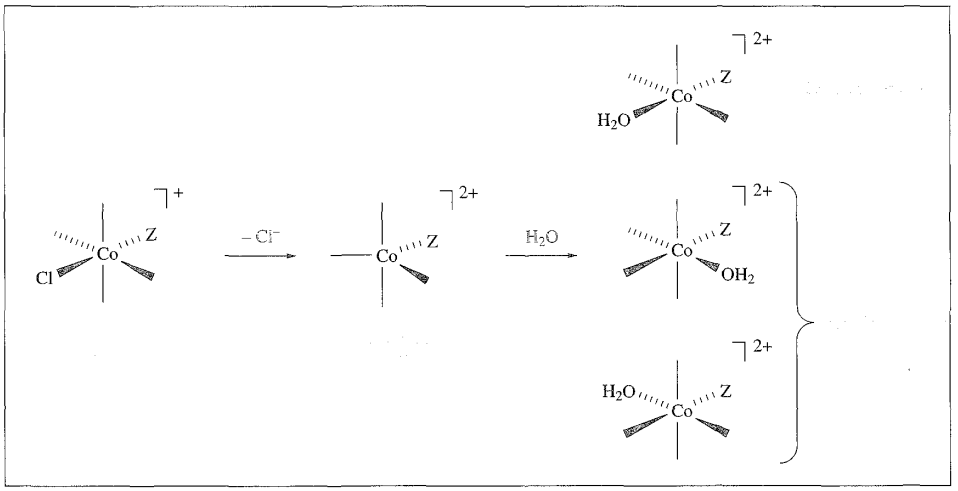
***cis*-$[CoCl(en)_2Z]^+ + H_2O \rightarrow [Co(H_2O)(en)_2Z]^{2+} + Cl^-$**	
Z	**% de producto *cis***
$[OH]^-$	100
Cl^-	100
$[NO_2]^-$	100
$[NCS]^-$	100

***trans*-$[CoCl(en)_2Z]^+ + H_2O \rightarrow [Co(H_2O)(en)_2Z]^{2+} + Cl^-$**	
Z	**% de producto *cis*‡**
$[OH]^-$	75
Cl^-	35
$[NO_2]^-$	0
$[NCS]^-$	50-70

‡ El % restante es producto *trans*.

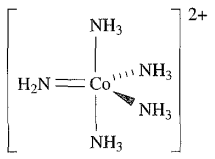


(a)



(b)

Fig. 25.7 La sustitución octaédrica a través de (a) una especie piramidal de base cuadrada conduce a la retención del isómero *cis* inicial pero a través de (b) una especie bipiramidal trigonal puede conducir a isomerización.



(25.1)

$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + [OH]^- \overset{K}{\rightleftharpoons} [Co(NH_3)_4(NH_2)X]^+ + H_2O \qquad (25.39)$$

$$[Co(NH_3)_4(NH_2)X]^+ \xrightarrow{k_2} [Co(NH_3)_4(NH_2)]^{2+} + X^- \qquad (25.40)$$

$$[Co(NH_3)_4(NH_2)]^{2+} + H_2O \xrightarrow{\text{rápido}} [Co(NH_3)_5(OH)]^{2+} \qquad (25.41)$$

Si la constante de equilibrio para el Equilibrio 25.39 es K, la ley de velocidad consistente con este mecanismo viene dada por la Ecuación 25.42 (*véase* al final del capítulo).

Si $K[OH^-] \ll 1$, la Ecuación 25.42 se simplifica a la Ecuación 25.38 donde $k_{obs} = Kk_2$.

$$\text{Velocidad} = \frac{Kk_2[Co(NH_3)_5X^{2+}][OH^-]}{1 + K[OH^-]} \qquad (25.42)$$

Dos observaciones consistentes con (pero que no pueden establecerse rígidamente) el mecanismo de base conjugada son las siguientes:

- si el NH_3 se sustituye por piridina u otra amina terciaria, la hidrólisis básica es mucho más lenta;
- el intercambio de H (en el NH_3) por D en D_2O alcalina es mucho más rápido que la velocidad de la hidrólisis básica.

El experimento de Green-Taube proporciona una elegante demostración de que funciona un mecanismo de base conjugada: cuando la hidrólisis básica (con una concentración fija de $[OH]^-$) de $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ (X = Cl, Br, NO_3) se lleva a cabo en una mezcla de $H_2(^{16}O)$ y $H_2(^{18}O)$, se ve que la relación de $[Co(NH_3)_5(^{16}OH)]^{2+}$ a $[Co(NH_3)_5(^{18}OH)]^{2+}$ es constante e independiente de X^-. Esto es una prueba concluyente de que el

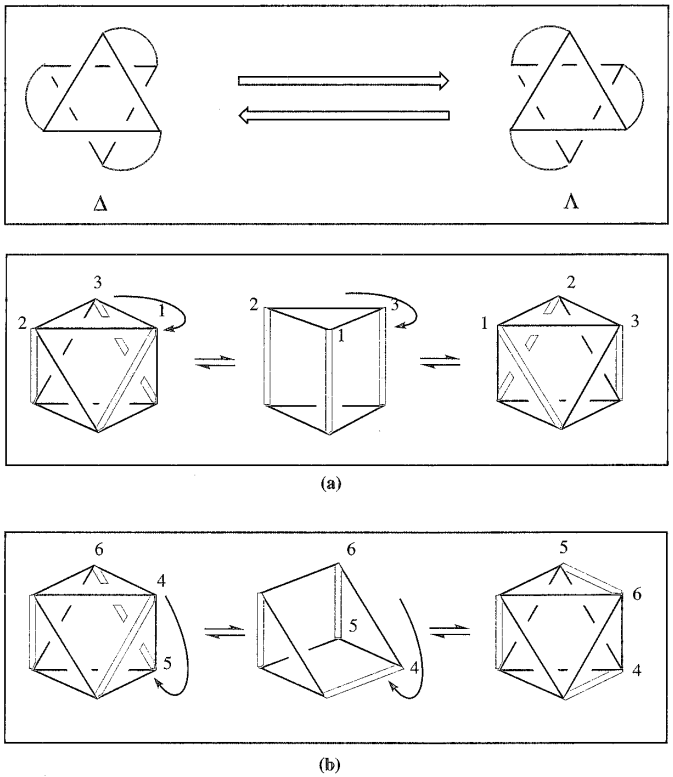


Fig. 25.8 Mecanismos de torsión para la interconversión de los enantiómeros Δ y Λ de $M(L–L)_3$: (a) torsión de Bailar y (b) torsión de Ray-Dutt. Los ligandos quelato L–L se representan con líneas rojas (*véase también* [illegible]).

grupo entrante es H_2O y no $[OH]^-$, al menos en los casos en que los grupos salientes son Cl^-, Br^- y $[NO_3]^-$.

Isomerización y racemización de complejos octaédricos

Aunque el octaedro es rígido estereoquímicamente, la pérdida de un ligando da una especie con coordinación 5 que puede experimentar una pseudorrotación de Berry (*véase* [illegible]). Aunque, anteriormente en este capítulo, hemos visto casos en los que la suposición era que dicha transposición *no* ocurre, si la vida media del intermedio es suficientemente larga esto proporciona un mecanismo para la isomerización (por ejemplo, Ecuación 25.43). Dicha isomerización está relacionada con mecanismos ya descritos.

$$trans\text{-}[MX_4Y_2] \xrightarrow{-Y} \{MX_4Y\} \xrightarrow{Y} trans\text{-}[MX_4Y_2] + cis\text{-}[MX_4Y_2] \qquad (25.43)$$

La cuestión principal en esta sección es la racemización de los complejos quirales $M(L–L)_3$ y *cis*-$M(L–L)_2XY$ que contienen ligandos quelantos simétricos o asimétricos, L–L, y ligandos monodentados, X e Y.

Para $[Ni(bpy)_3]^{2+}$ y $[Ni(phen)_3]^{2+}$, la velocidad de intercambio con ligandos marcados con ^{14}C es la misma que la velocidad de racemización. Esto está de acuerdo con un proceso disociativo (Ecuación 25.44) en el cual el intermedio es racémico o se racemiza más rápido que la recombinación con L–L.

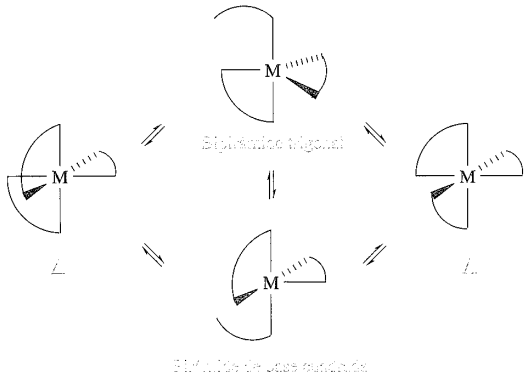
$$M(L–L)_3 \underset{-S}{\overset{\text{Disolvente, S}}{\rightleftharpoons}} M(L–L)_2S_2 + L–L \qquad (25.44)$$

Un mecanismo disociativo de este tipo es raro y los datos cinéticos por lo general son consistentes con un proceso intramolecular, por ejemplo para $[Cr(ox)_3]^{3-}$, $[Co(ox)_3]^{3-}$ (bajo espín) y $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ (bajo espín), la velocidad de racemización es mayor que la de intercambio de ligandos.[†] Son posibles dos mecanismos intramoleculares: un mecanismo de torsión o la ruptura y nueva formación del enlace M–L de *un extremo* del ligando bidentado. Los mecanismos alternativos de torsión (*torsión de Bailar y de Ray-Dutt*) para la interconversión de los enantiómeros de $M(L–L)_3$ se muestran en la Figura 25.8. Cada estado de transición es un prisma trigonal y los mecanismos difieren solo en el par de caras triangulares opuestas que experimentan la torsión entre sí. Los ligandos permanecen coordinados todo el tiempo. Se propone que la racemización de $[Ni(en)_3]^{2+}$ tiene lugar por un mecanismo de torsión.

El segundo mecanismo intramolecular para la racemización supone la disociación de *un* átomo dador de un ligando bidenta-

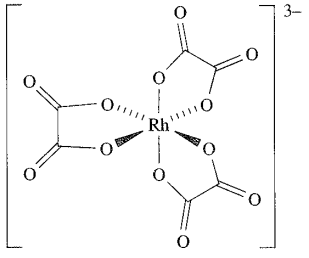
[†] Abreviaturas de los ligandos: *véase* [illegible].

do para dar una especie con coordinación 5 que puede experimentar una transposición durante el tiempo en que el átomo dador permanece sin coordinar. El Esquema 25.45 resume los caminos disponibles para la interconversión de los enantiómeros Δ y Λ de $M(L–L)_3$.



(25.45)

En disolución acuosa, la racemización de complejos tris-oxalato es más rápida que el intercambio de ox^{2-} por dos ligandos H_2O, lo que sugiere que los dos procesos tienen un mecanismo diferente. Para $[Rh(ox)_3]^{3-}$ (**25.2**) los átomos de O sin coordinar se intercambian con ^{18}O (del H_2O marcada) más rápido que los átomos de O coordinados, siendo la velocidad para estos últimos comparable a la velocidad de racemización. Esto está de acuerdo con un mecanismo que implica la disociación de un extremo del ligando ox^{2-}, tanto para el intercambio isotópico del O coordinado como para la racemización.



(25.2)

Si el ligando quelante es asimétrico (es decir, tiene dos grupos dadores diferentes), es posible la isomerización geométrica además de la racemización, lo que hace la cinética del sistema más difícil de interpretar. Análogamente, la racemización de complejos del tipo *cis*-$M(L–L)_2XY$ se complica con la isomerización competitiva. La cinética de estos sistemas se trata en textos más avanzados.

25.5 Procesos de transferencia de electrones

Las reacciones redox más sencillas implican *solo* la transferencia de electrones y pueden seguirse utilizando marcadores isotópicos, por ejemplo Reacción 25.46.

$$[^{56}Fe(CN)_6]^{3-} + [^{59}Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [^{56}Fe(CN)_6]^{4-} + [^{59}Fe(CN)_6]^{3-} \quad (25.46)$$

Si $[^{54}MnO_4]^-$ se mezcla con $[MnO_4]^{2-}$ sin marcar, se observa que por rápida que sea la precipitación de $[MnO_4]^2$ como $BaMnO_4$, tiene lugar la incorporación de la marca. En el caso de la transferencia de electrones entre $[Os(bpy)_3]^{2+}$ y $[Os(bpy)_3]^{3+}$, la velocidad de la transferencia de electrones puede medirse estudiando la pérdida de actividad óptica (Reacción 25.47).

$$(+)[Os(bpy)_3]^{2+} + (-)[Os(bpy)_3]^{3+} \rightleftharpoons (-)[Os(bpy)_3]^{2+} + (+)[Os(bpy)_3]^{3+} \quad (25.47)$$

Los procesos de transferencia de electrones se pueden clasificar en dos tipos, definidos por Taube: *mecanismos de esfera externa* y *esfera interna*.

> En un *mecanismo de esfera externa* la transferencia de electrones tiene lugar *sin* que se forme un *enlace covalente* entre los reactantes. En un *mecanismo de esfera interna* la transferencia de electrones tiene lugar a través de un *ligando puente con enlace covalente*.

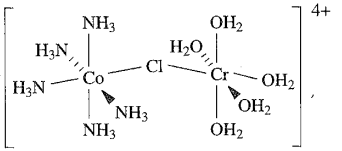
En algunos casos, los datos cinéticos permiten distinguir fácilmente entre mecanismos de esfera externa e interna pero en muchas reacciones justificar los datos en términos de un mecanismo no es sencillo.

Mecanismo de esfera interna

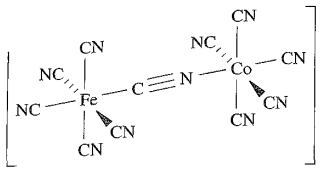
En 1953, Taube (que recibió el Premio Nobel de Química en 1985) hizo la clásica demostración de una reacción de esfera interna en un sistema hábilmente elegido (Reacción 25.48) en el cual las formas reducidas eran lábiles para la sustitución y las formas oxidadas eran inertes para la sustitución.

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} + 5[H_3O]^+ \rightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+} + [Cr(H_2O)_5Cl]^{2+} + 5[NH_4]^+ \quad (25.48)$$

Todo el Cr(III) producido estaba en la forma de $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$, y los experimentos con marcadores en presencia de exceso de Cl^- sin marcar, demostraban que todo el ligando cloro en $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ provenía de $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$. Como el centro de Co no podía haber perdido Cl^- antes de la reducción y el Cr no podía haber ganado Cl^- después de la oxidación, el Cl^- transferido debía haber estado unido a ambos centros metálicos durante la reacción. El intermedio **25.3** es consistente con estas observaciones.



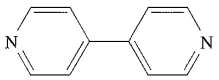
(25.3)



(25.4)

En el ejemplo anterior, el Cl^- es transferido entre los centros metálicos; dicha transferencia se observa a menudo (aunque no necesariamente). En la reacción entre $[Fe(CN)_6]^{3-}$ y $[Co(CN)_5]^{3-}$, el intermedio **25.4** (que es lo suficientemente estable para precipitar como la sal de Ba^{2+}) se hidroliza lentamente a $[Fe(CN)_6]^{4-}$ y $[Co(CN)_5(H_2O)]^{2-}$ sin transferencia del ligando puente. Los ligandos puente comunes en mecanismos de esfera interna incluyen haluros, $[OH]^-$, $[CN]^-$, $[NCS]^-$, pirazina (**25.5**) y 4,4′-bipiridina (**25.6**); la pirazina actúa como un puente de transferencia de electrones en el catión de Creutz-Taube y especies relacionadas (*véase* [illegible] y discusión).

(25.5)



(25.6)

Las etapas de un *mecanismo de esfera interna* son formación de puente, transferencia de electrones y ruptura de puente.

Las Ecuaciones 25.49-25.51 ilustran el mecanismo de esfera interna para la Reacción 25.48; el producto $[Co(NH_3)_5]^{2+}$ adiciona H_2O y después se hidroliza en una etapa rápida para dar $[Co(H_2O)_6]^{2+}$.

$$[Co^{III}(NH_3)_5Cl]^{2+} + [Cr^{II}(H_2O)_6]^{2+} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [(NH_3)_5Co^{III}(\mu\text{-}Cl)Cr^{II}(H_2O)_5]^{4+} + H_2O \qquad (25.49)$$

$$[(NH_3)_5Co^{III}(\mu\text{-}Cl)Cr^{II}(H_2O)_5]^{4+} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} [(NH_3)_5Co^{II}(\mu\text{-}Cl)Cr^{III}(H_2O)_5]^{4+} \qquad (25.50)$$

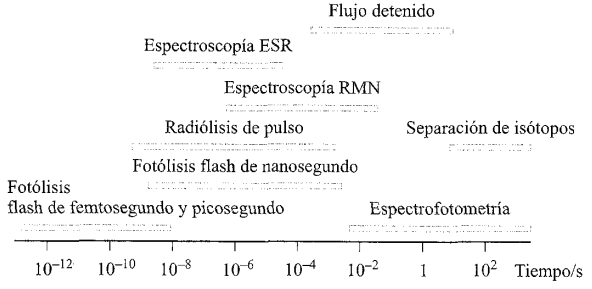
$$[(NH_3)_5Co^{II}(\mu\text{-}Cl)Cr^{III}(H_2O)_5]^{4+} \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} [Co^{II}(NH_3)_5]^{2+} + [Cr^{III}(H_2O)_5Cl]^{2+} \qquad (25.51)$$

La mayoría de los procesos de esfera interna presentan por lo general cinéticas de segundo orden e interpretar los datos pocas veces es sencillo. En cualquier caso con formación de puente, la transferencia de electrones o la ruptura del puente pueden ser determinantes de la velocidad. En la reacción entre $[Fe(CN)_6]^{2-}$ y $[Co(CN)_5]^{3-}$, la etapa determinante de la velocidad es la ruptura del puente, pero lo normal es que sea la transferencia de electrones la etapa determinante de la velocidad. Para que la formación del puente sea determinante de la velocidad, la sustitución necesaria para formar el puente debe ser más lenta que la transferencia de electrones. Esto no es así en la Reacción 25.49: la sustitución en $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ (d^4 de alto espín) es muy rápida y la etapa determinante de la velocidad es la transferencia de electrones.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 25.2 Escala temporal de las técnicas experimentales para el estudio de reacciones de transferencia de electrones

En la **Sección 2.11**, se estudiaron los procesos fluxionales en relación con la escala temporal de la espectroscopía RMN e IR. En la actualidad se dispone de una variedad de técnicas para investigar las reacciones de transferencia de electrones y el reciente desarrollo de métodos de fotolisis flash de femtosegundo (fs) y picosegundo (ps) permite el estudio de reacciones extraordinariamente rápidas. Por su investigación sobre los estados de transición de reacciones químicas utilizando espectroscopía de femtosegundo, Ahmed H. Zewail recibió el Premio Nobel de Química en 1999.



Para detalles sobre métodos experimentales, *véase* la bibliografía al final del capítulo.

Para información sobre femtoquímica, *véase*:

J. C. Williamson, J. Cao, H. Ihee, H. Frey and A. H. Zewail (1997) *Nature*, vol. 386, p. 159 – «Registro de cambios químicos transitorios por difracción de electrones ultrarrápida».

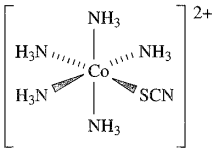
A. H. Zewail (1994) *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*, 2 volumes, World Scientific, Singapore.

A. H. Zewail (2000) *Angewandte Chemie Interantional Edition*, vol. 39, p. 2586 – «Femtoquímica: dinámica del enlace químico a escala atómica utilizando láseres ultrarrápidos».

Sin embargo, si $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ se sustituye por $[V(H_2O)_6]^{2+}$ (d^3), la constante de velocidad para la reducción es similar a la del intercambio de agua. Esto también se cumple para las reacciones entre $[V(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$ o $[Co(CN)_5(N_3)]^{3-}$, lo que indica que el grupo puente tiene un efecto pequeño en la velocidad y que la etapa determinante de la velocidad es la sustitución de ligandos necesaria para la formación del puente (dependiendo la velocidad del *grupo saliente*, H_2O) (*véase* [illegible]).

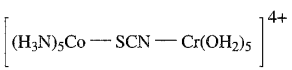
Para la Reacción 25.52 con una serie de ligandos X, la etapa determinante de la velocidad es la transferencia de electrones y la velocidad de reacción depende de X (Tabla 25.8). El aumento de k a lo largo de la serie F^-, Cl^-, Br^-, I^- se correlaciona con la capacidad creciente del haluro para actuar como puente; k para $[OH]^-$ es similar a la de Br^-, pero para H_2O k es muy pequeña y depende también del pH. Esta observación concuerda con el hecho de que el H_2O no es en absoluto la especie puente, sino más bien $[OH]^-$, cuya disponibilidad en disolución varía con el pH.

$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} + 5[H_3O]^+ \rightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+} + [Cr(H_2O)_5X]^{2+} + 5[NH_4]^+ \quad (25.52)$$

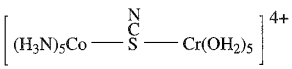


(25.7)

El SCN puede coordinarse a través del dador N o el S y la reacción de $[Co(NH_3)_5(NCS\text{-}S)]^{2+}$ (**25.7**) con $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ conduce a los isómeros de enlace $[Cr(H_2O)_5(NCS\text{-}N)]^{2+}$ (70%) y $[Cr(H_2O)_5(NCS\text{-}S)]^{2+}$ (30%). Los resultados se explican por la diferente estructura puente. Si el dador N libre en **25.7** se une al centro de Cr(II) para dar el puente **25.8**, la reacción continúa para formar $[Cr(H_2O)_5(NCS\text{-}N)]^{2+}$. Si no, la estructura puente **25.9** da $[Cr(H_2O)_5(NCS\text{-}S)]^{2+}$, verde; éste es inestable y se isomeriza a $[Cr(H_2O)_5(NCS\text{-}N)]^{2+}$, morado.



(25.8)

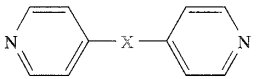


(25.9)

Los aniones orgánicos conjugados (por ejemplo, ox^{2-}) conducen a reacciones de esfera interna más rápidas que los aniones no conjugados (por ejemplo, succinato, $^-O_2CCH_2CH_2CO_2^-$). En la reacción de $[Fe(CN)_5(H_2O)]^{3-}$ con $[Co(NH_3)_5(\mathbf{25.10})]^{3+}$ en la cual el espaciador X en **25.10** es distinto, la reacción es rápida cuando X proporciona un puente conjugado que permite una eficiente transferencia de electrones y es más lenta para puentes saturados cortos, tales como CH_2. Sin embargo, también se observa una rápida transferencia de electrones cuando el espaciador es muy flexible, incluso cuando es una cadena saturada (aislante). Esta observación está de acuerdo con que los centros metálicos estén en un contacto más estrecho y se pase a un mecanismo de esfera externa.

Tabla 25.8 Constantes de velocidad de segundo orden para la Reacción 25.52 con diferentes ligandos puente X.

Ligando puente, X	k/L mol^{-1} s^{-1}
F^-	2.5×10^5
Cl^-	6.0×10^5
Br^-	1.4×10^6
I^-	3.0×10^6
$[N_3]^-$	3.0×10^5
$[OH]^-$	1.5×10^6
H_2O	0.1



X = CH_2, CH_2CH_2, $CH_2CH_2CH_2$, CH=CH, C(O)

(25.10)

Mecanismo de esfera externa

Cuando *ambos* reactantes en una reacción redox son *cinéticamente inertes*, la transferencia de electrones debe tener lugar por un mecanismo de *túnel* o *esfera externa*. Para una reacción como la 25.46, $\Delta G^\circ \approx 0$ pero se necesita energía de activación para vencer la repulsión electrostática entre iones de la misma carga, para estirar o acortar enlaces de manera que sean equivalentes en el estado de transición (*véase* a continuación) y para alterar la esfera del disolvente alrededor de cada complejo.

En una *reacción de autointercambio*, el lado izquierdo y el derecho de la ecuación son idénticos; solo tiene lugar transferencia de electrones y no hay reacción química neta.

La velocidad de las reacciones de autointercambio de esfera externa varía considerablemente, como se pone de manifiesto en la Tabla 25.9. Las reacciones más rápidas citadas están entre dos complejos de bajo espín que se diferencian solo en la presencia de un electrón no enlazante extra en los orbitales t_{2g} del complejo que contiene el metal en estado de oxidación más bajo. Dichos pares de complejos de bajo espín tienen longitud de enlace similar en sus estados fundamentales, por ejemplo Fe–N en $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ y $[Fe(bpy)_3]^{3+}$ son 197 y 196 pm, respectivamente. Cuando un complejo es de alto espín y otro de bajo espín, hay una diferencia apreciable entre la longitud de enlace metal-ligando, por ejemplo Co–N en $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ($t_{2g}^5e_g^2$ y $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (t_{2g}^6) son 211 y 196 pm, respectivamente. Las consecuencias de la diferente longitud de enlace y estados de espín en el mecanismo de autointercambio son las siguientes.

Desde luego, los reactantes han de acercarse para que el electrón migre del reductor al oxidante. Sin embargo, hay una importante limitación impuesta por el *principio de Franck-Con-*

Tabla 25.9 Constantes de velocidad de segundo orden, k, para algunas reacciones redox de esfera externa a 298 K en disolución acuosa.

Reacción	k/L mol^{-1} s^{-1}
$[Fe(bpy)_3]^{2+} + [Fe(bpy)_3]^{3+} \rightarrow [Fe(bpy)_3]^{3+} + [Fe(bpy)_3]^{2+}$	$>10^6$
$[Os(bpy)_3]^{2+} + [Os(bpy)_3]^{3+} \rightarrow [Os(bpy)_3]^{3+} + [Os(bpy)_3]^{2+}$	$>10^6$
$[Co(phen)_3]^{2+} + [Co(phen)_3]^{3+} \rightarrow [Co(phen)_3]^{3+} + [Co(phen)_3]^{2+}$	40
$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + [Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightarrow Fe(H_2O)_6]^{3+} + [Fe(H_2O)_6]^{2+}$	3
$[Co(en)_3]^{2+} + [Co(en)_3]^{3+} \rightarrow [Co(en)_3]^{3+} + [Co(en)_3]^{2+}$	10^{-4}
$[Co(NH_3)_6]^{2+} + [Co(NH_3)_6]^{3+} \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{3+} + [Co(NH_3)_6]^{2+}$	10^{-6}
$[Os(bpy)_3]^{2+} + [Mo(CN)_8]^{3-} \rightarrow [Os(bpy)_3]^{3+} + [Mo(CN)_8]^{4-}$	2×10^9
$[Fe(CN)_6]^{4-} + [Fe(phen)_3]^{3+} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + [Fe(phen)_3]^{2+}$	10^8
$[Fe(CN)_6]^{4-} + [IrCl_6]^{2-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + [IrCl_6]^{3-}$	4×10^5

don: durante la transferencia de electrones, los núcleos son esencialmente estacionarios y así la transferencia de electrones entre $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ y $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (o entre otros pares redox con diferente longitud de enlace) puede ocurrir solo entre estados excitados vibracionales con idéntica estructura (Figura 25.9). Este par reductor-oxidante se llama *complejo de encuentro* o *precursor*.

Según el *principio de Franck-Condon*, una transición electrónica molecular es mucho más rápida que una vibración molecular.

Cuanto más grandes son los cambios en la longitud de enlace necesarios para alcanzar el complejo de encuentro, más lenta es la transferencia de electrones. La Tabla 25.9 muestra que la velocidad de autointercambio entre $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ y $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ es relativamente lenta, mientras que entre $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ y$[Fe(bpy)_3]^{3+}$ es muy rápida. La Tabla 25.9 refleja también otra cuestión: el autointercambio entre $[Co(phen)_3]^{2+}$ y $[Co(phen)_3]^{3+}$ es mucho más rápido que entre $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ y $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ o $[Co(en)_3]^{2+}$ y $[Co(en)_3]^{3+}$ (los tres procesos de intercambio están entre Co(II) de alto espín y Co(III) de bajo espín). Esto es consistente con la capacidad de los ligandos phen para utilizar sus orbitales π facilitando así la migración intermolecular de un electrón de un ligando a otro y los complejos derivados de la fantrodina suelen presentar velocidades de autointercambio elevadas.

Todas las reacciones de autointercambio recogidas en la Tabla 25.9 suponen especies catiónicas en disolución acuosa. La velocidad de estas reacciones *no* está afectada normalmente por la naturaleza y concentración del anión presente en disolución. Por otra parte, la velocidad de transferencia de electrones entre aniones en disolución acuosa depende por lo general del catión y de su concentración. Por ejemplo, la reacción de autointercambio entre $[Fe(CN)_6]^{3+}$ y $[Fe(CN)_6]^{4-}$ con K^+ como contraión transcurre por un mecanismo catalizado por los iones K^+. Se ha demostrado[†] que, añadiendo el ligando macrocíclico 18-corona-6 o crypt-[222] para complejar los iones K^+ (*véase*), el mecanismo catalizado por K^+ es sustituido por un mecanismo independiente del catión. La constante de velocidad que a menudo se cita para la reacción de autointercambio $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ es del orden de 10^4 L mol^{-1} s^{-1}, mientras que el valor de k determinado para el mecanismo independiente del catión es 2.4×10^2 L mol^{-1} s^{-1}, es decir, $\approx$100 veces más pequeña. Este importante resultado indica que hay que tener cuidado en la interpretación de datos sobre constantes de velocidad para reacciones de transferencia de electrones entre aniones complejos.

El método aceptado para analizar un mecanismo de esfera externa es aplicar la teoría[§] de *Marcus-Hush* que relaciona los datos cinéticos y termodinámicos para dos reacciones de autointercambio con datos para la *reacción cruzada* entre las de autointercambio, por ejemplo Reacciones 25.53-25.55.

$$[ML_6]^{2+} + [ML_6]^{3+} \rightarrow [ML_6]^{3+} + [ML_6]^{2+}$$

Autointercambio 1 (25.53)

$$[M'L_6]^{2+} + [M'L_6]^{3+} \rightarrow [M'L_6]^{3+} + [M'L_6]^{2+}$$

Autointercambio 2 (25.54)

$$[ML_6]^{2+} + [M'L_6]^{3+} \rightarrow [ML_6]^{3+} + [M'L_6]^{2+}$$

Reacción cruzada (25.55)

Para cada reacción de autointercambio, $\Delta G^\circ = 0$. La energía de Gibbs de activación, $\Delta G^\ddagger$, para una reacción de autointercambio

[†] *Véase*: A. Zahl, R. van Eldik and T. W. Swaddle (2002) *Inorganic Chemistry*, vol. 41, p. 757.

[§] Para un tratamiento más completo de la teoría de Marcus-Hush, *véase* la lista de bibliografía al final del capítulo; Rudolph A. Marcus recibió el Premio Nobel de Química en 1992.

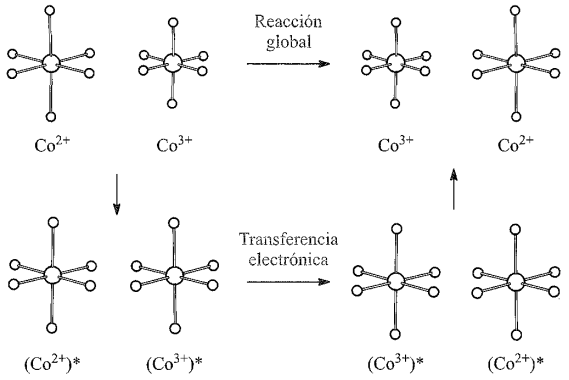


Fig. 25.9 Mecanismo de esfera externa: cuando los reactantes tienen longitud de enlace diferente, deben formarse estados excitados vibracionales de igual longitud de enlace para permitir que tenga lugar la transferencia de electrones.

puede escribirse en función de cuatro factores contribuyentes (Ecuación 25.56).

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta G^{\ddagger}_{w} + \Delta G^{\ddagger}_{o} + \Delta G^{\ddagger}_{s} + RT\ln\frac{k'T}{hZ} \qquad (25.56)$$

donde T = temperatura en K; R = constante molar de los gases; k' = constante de Boltzmann; h = constante de Planck; Z = frecuencia de colisión efectiva en disolución $\approx 10^{11}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Las contribuciones en esta ecuación provienen de lo siguiente:

- $\Delta G^{\ddagger}_{w}$ es la energía asociada con el acercamiento de reductor y oxidante e incluye el trabajo realizado para contrarrestar las repulsiones electrostáticas;
- $\Delta G^{\ddagger}_{o}$ es la energía asociada con los cambios en las distancias de enlace;
- $\Delta G^{\ddagger}_{s}$ surge de las transposiciones en las esferas del disolvente;
- el término final representa la pérdida de energía traslacional y rotacional al formarse el complejo de encuentro.

Aunque no vamos a ahondar en la teoría, es posible calcular los términos del lado derecho de la Ecuación 25.56 y de esta manera estimar los valores de $\Delta G^{\ddagger}$ para reacciones de autointercambio. La constante de velocidad, k, para el autointercambio puede entonces calcularse utilizando la Ecuación 25.57; los resultados de tales cálculos se han comprobado frente a muchos datos experimentales y la validez de la teoría se confirma.

$$k = \kappa Z e^{(-\Delta G^{\ddagger}/RT)} \qquad (25.57)$$

donde κ (el coeficiente de transmisión) ≈ 1; $Z \approx 10^{11}$ L mol^{-1} s^{-1} (*véase* Ecuación 25.56).

Vamos a considerar ahora las Reacciones 25.53-25.55 designando la velocidad y los parámetros termodinámicos de la manera siguiente:

- k_{11} y $\Delta G^{\ddagger}_{11}$ para el autointercambio 1;
- k_{22} y $\Delta G^{\ddagger}_{22}$ para el autointercambio 2;
- k_{12} y $\Delta G^{\ddagger}_{12}$ para la reacción cruzada; la constante de equilibrio es K_{12} y la energía de Gibbs estándar de reacción es ΔG°_{12}.

La ecuación de Marcus-Hush (que no vamos a obtener) viene dada por la Expresión 25.58 y se aplica a los mecanismos de esfera externa.

$$k_{12} = (k_{11}k_{22}K_{12}f_{12})^{1/2} \qquad (25.58)$$

donde f_{12} se define por la relación

$$\log f_{12} = \frac{(\log K_{12})^2}{4\log\left(\frac{k_{11}k_{22}}{Z^2}\right)}$$

y Z es la frecuencia de colisión (*véase* Ecuación 25.56).

La Ecuación 25.59 da una forma logarítmica de la Ecuación 25.58; con frecuencia $f \approx 1$ y así $\log f \approx 0$, lo que permite ignorar este término en algunos casos. De esta manera, la Ecuación 25.60 es una forma aproximada de la ecuación de Marcus-Hush.

$$\log k_{12} = 0.5\log k_{11} + 0.5\log k_{22} + 0.5\log K_{12} + 0.5\log f_{12} \qquad (25.59)$$

$$\log k_{12} \approx 0.5\log k_{11} + 0.5\log k_{22} + 0.5\log K_{12} \qquad (25.60)$$

Los valores de k_{11}, k_{22}, K_{12} y k_{12} pueden obtenerse experimentalmente o k_{11} y k_{22} teóricamente (*véase* más arriba); K_{12} se determina a partir de E_{celda} (*véase*). Si el valor de k_{12} calculado a partir de la Ecuación 25.60 está de acuerdo con el valor experimental, esto proporciona una prueba concluyente de que la reacción cruzada transcurre por un mecanismo de esfera externa. La desviación de la Ecuación 25.60 indica que opera otro mecanismo.

Ejemplo resuelto 25.1 Teoría de Marcus-Hush: comprobación de un mecanismo de esfera externa

Para la reacción:

$$[Ru(NH_3)_6]^{2+} + [Co(phen)_3]^{3+} \rightarrow [Ru(NH_3)_6]^{3+} + [Co(phen)_3]^{2+}$$

la constante de velocidad observada es 1.5×10^4 L mol^{-1} s^{-1} y la constante de equilibrio es 2.6×10^5. Las constantes de veloci-

dad para las reacciones de autointercambio $[Ru(NH_3)_6]^{2+}/[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ y $[Co(phen)_3]^{2+}/[Co(phen)_3]^{3+}$ son 8.2×10^2 y 40 L mol^{-1} s^{-1}, respectivamente. ¿Son consistentes estos datos con un mecanismo de esfera externa para la reacción cruzada?

La forma aproximada de la ecuación de Marcus-Hush es:

$$k_{12} \approx (k_{11}k_{22}K_{12})^{1/2} \quad \text{(o su forma logarítmica)}$$

Calcular k_{12} utilizando esta ecuación:

$$k_{12} \approx [(8.2 \times 10^2)(40)(2.6 \times 10^5)]^{1/2}$$
$$\approx 9.2 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Esto concuerda bastante bien con el valor observado de 1.5×10^4 L mol^{-1} s^{-1} y sugiere que el mecanismo es una transferencia de electrones de esfera externa.

Ejercicio de autoevaluación

Para la reacción dada anteriormente, utilizar los valores de $k_{12} = 1.5 \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}, $K_{12} = 2.6 \times 10^5$ y k para la reacción de autointercambio $[Ru(NH_3)_6]^{2+}/[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ para estimar el valor de k para la reacción de autointercambio $[Co(phen)_3]^{2+}/[Co(phen)_3]^{3+}$. Comentar si hay acuerdo entre el valor obtenido y el observado, 40 L mol^{-1} s^{-1}.

[*Respuesta* ≈ 1.1 L mol^{-1} s^{-1}]

Utilizando las relaciones de las Ecuaciones 25.34 y 25.35, podemos escribir la Ecuación 25.60 en términos de energías de Gibbs (Ecuación 25.61).

$$\Delta G^{\ddagger}_{12} \approx 0.5\Delta G^{\ddagger}_{11} + 0.5\Delta G^{\ddagger}_{22} + 0.5\Delta G^{\circ}_{12} \quad (25.61)$$

En una serie de reacciones redox relacionadas en las cuales un reactante es el mismo, la representación de $\Delta G^{\ddagger}_{12}$ frente a ΔG°_{12} es lineal con una pendiente de 0.5 si funciona un mecanismo de esfera externa.

Una aplicación importante de la teoría de Marcus-Hush es en sistemas bioinorgánicos de transferencia de electrones.[†] Por ejemplo, el citocromo *c* es una metaloproteína de transferencia de electrones (*véase*) y el hierro del grupo hemo está como Fe(II) o Fe(III). La transferencia de electrones de un centro de Fe a otro es de *largo alcance*, y el electrón *recorre un túnel* a través de la proteína. Se han ideado sistemas modelo para investigar la transferencia de electrones entre el citocromo *c* y complejos moleculares como $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ y los datos cinéticos concuerdan con la teoría de Marcus-Hush, lo que indica un proceso de esfera externa. Para la transferencia de electrones en metaloproteínas y en los sistemas modelo, la distancia entre los centros metálicos es apreciablemente mayor que para la transferencia entre dos complejos metálicos sencillos, por ejemplo hasta 2500 pm. La velocidad de la transferencia de electrones disminuye exponencialmente al aumentar la distancia, *r*, entre los dos centros metálicos (Ecuación 25.62, donde β es un parámetro que depende del entorno molecular).

$$\text{Velocidad de la transferencia de electrones} \propto e^{-\beta r} \quad (25.62)$$

[†] Para una discusión adicional, *véase*: R. G. Wilkins (1991) *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2nd edn, Wiley-VCH, Weinheim, p. 285; J. J. R. Fraústo da Silva and R. J. P. Williams (1991) *The Biological Chemistry of the Elements*, Clarendon Press, Oxford, p. 105.

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ☐ grupo saliente
- ☐ grupo entrante
- ☐ cinéticamente inerte
- ☐ cinéticamente lábil
- ☐ mecanismo asociativo, *A*
- ☐ mecanismo disociativo, *D*
- ☐ mecanismo de intercambio, I_a o I_d
- ☐ intermedio
- ☐ estado de transición
- ☐ etapa determinante de la velocidad
- ☐ etapa rápida
- ☐ parámetros de activación
- ☐ volumen de activación, $\Delta V^{\ddagger}$
- ☐ efecto *trans*
- ☐ secuencia de nucleofilia
- ☐ parámetro de nucleofilia
- ☐ factor de discriminación de la nucleofilia
- ☐ mecanismo de Eigen-Wilkins
- ☐ complejo de encuentro
- ☐ preequilibrio
- ☐ anación
- ☐ relación lineal de energía libre, LFER
- ☐ mecanismo de base conjugada, *Dcb*
- ☐ mecanismo de torsión de Bailar
- ☐ mecanismo de torsión de Ray-Dutt
- ☐ mecanismo de esfera externa
- ☐ mecanismo de esfera interna
- ☐ principio de Franck-Condon
- ☐ mecanismo de autointercambio
- ☐ reacción cruzada
- ☐ teoría de Marcus-Hush (principios fundamentales)

Bibliografía adicional

Para una introducción a las leyes de velocidad

P. Atkins and J. de Paula (2002) *Atkins' Physical Chemistry*, 7th edn, Oxford University Press, Oxford – Los Capítulos 25-27 dan una descripción detallada.

C. E. Housecroft and E. C. Constable (2002) *Chemistry*, 2nd edn, Prentice Hall, Harlow – El Capítulo 14 proporciona una introducción básica.

Cinética y mecanismos de las reacciones inorgánicas y organometálicas

J. D. Atwood (1997) *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanism*, 2nd edn, Wiley-VCH, Weinheim – Uno de los libros más fáciles de leer que tratan de coordinación y mecanismos de las reacciones organometálicas.

F. Basolo and R. G. Pearson (1967) *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley, New York – Un libro clásico en el campo de los mecanismos inorgánicos.

J. Burgess (1999) *Ion in Solution*, Horwood Publishing Ltd, Chichester – Los Capítulos 8-12 introducen la cinética inorgánica de una manera clara e instructiva.

R. D. Cannon (1994) «Reacciones de transferencia de electrones: teoría» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 3, p. 1098.

J. F. Endicott (1994) «Reacciones de transferencia de electrones en compuestos de coordinación» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 3, p. 1081.

R. W. Hay (2000) *Reaction Mechanism of Metal Complexes*, Horwood Publishing Ltd, Chichester – Incluye un tratamiento excelente de las reacciones de sustitución y de los procesos de isomerización, racemización y redox.

R. B. Jordan (1998) *Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems*, 2nd edn, Oxford University Press, New York – Un libro detallado que incluye métodos experimentales, fotoquímica y sistemas bioinorgánicos.

S. F. A. Kettle (1996) *Physical Inorganic Chemistry*, Spektrum, Oxford – El Capítulo 14 da una excelente introducción e incluye la fotocinética.

A. G. Lappin (1994) *Redox Mechanisms in Inorganic Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester – Una revisión completa de las reacciones redox en química inorgánica incluyendo transferencia electrónica múltiple y algunos aspectos de la química bioinorgánica.

M. L. Tobe and J. Burgess (1999) *Inorganic Reaction Mechanism*, Addison Wesley Longman, Harlow – Una completa descripción de los mecanismos inorgánicos.

R. G. Wilkins (1991) *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2nd edn, Wiley-VCH, Weinheim – Un libro excelente y detallado que incluye métodos experimentales.

Revisiones especializadas adicionales

J. Burgess and C. D. Hubbard (2003) *Advances in Inorganic Chemistry*, vol. 54, p. 71 – «Reacciones de sustitución de ligandos».

B. J. Coe and S. J. Glenwright (2000) *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 203, p. 5 – «Efectos *trans* en complejos octaédricos de metales de transición» (incluye efectos *trans* estructurales y cinéticos).

R. J. Cross (1985) *Chemical Society Reviews*, vol. 14, p. 197 – «Reacciones de sustitución de ligandos en moléculas plano-cuadradas».

R. van Eldik (1999) *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 182, p. 373 – «Estudios sobre mecanismos en la química de coordinación».

A. Haim (1975) *Accounts of Chemical Research*, vol. 8, p. 264 – «Papel del ligando puente en reacciones de transferencia de electrones de esfera interna».

R. A. Marcus (1986) *Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, p. 3460 – «Teoría, experimentos y velocidad de reacción: una opinión personal».

G. McLendon (1988) *Accounts of Chemical Research*, vol. 21, p. 160 – «Transferencia de electrones de largo alcance en proteínas y sistemas modelo».

W. Preetz, G. Peters and D. Bublitz (1996) *Chemical Reviews*, vol. 96, p. 977 – «Preparación y estudio de complejos octaédricos mixtos».

G. Stochel and R. van Eldik (1999) *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 187, p. 329 – «Elucidación de mecanismos de reacciones inorgánicas por análisis de contorno de volúmenes».

H. Taube (1984) *Science*, vol. 226, p. 1028 – «Transferencia de electrones entre complejos metálicos: retrospectiva» (Premio Nobel de Química).

Problemas

25.1 Revisar el significado de los siguientes términos:
(a) etapa elemental,
(b) etapa determinante de la velocidad,
(c) energía de activación,
(d) intermedio,
(e) estado de transición,
(f) ecuación de velocidad,
(g) leyes de velocidad de orden cero, primer orden y segundo orden,
(h) nucleófilo.

25.2 Trazar el perfil de reacción para los mecanismos de reacción descritos en las Ecuaciones 25.3 y 25.4. Comentar cualquier rasgo importante incluyendo energías de activación.

25.3 Discutir las pruebas que apoyan la propuesta de que la sustitución en complejos plano-cuadrados es un proceso asociativo.

25.4 En condiciones de pseudoprimer orden, la variación de k_{obs} con [py] para la reacción de $[Rh(cod)(PPh_3)_2]^+$ plano cuadrado (2×10^{-4} mol L^{-1}, cod = 23.20) con piridina es la siguiente:

[py]/mol L^{-1}	0.006 25	0.0125	0.025	0.05
k_{obs}/s^{-1}	27.85	30.06	34.10	42.04

Demostrar que los datos están de acuerdo con que la reacción transcurra por dos rutas competidoras, indicar cuales son esas rutas y determinar el valor de la constante de velocidad para cada mecanismo. [Datos de: H. Krüger *et al.* (1987) *J. Chem. Ed.*, vol. 64, p. 262.]

25.5 (a) Los isómeros *cis* y *trans* de $[PtCl_2(NH_3)(NO_2)]^-$ se preparan por las Secuencias de reacción 25.16 y 25.17, respectivamente. Explicar las diferencias observadas en los productos de estas reacciones. (b) Sugerir los productos de la reacción de $[PtCl_4]^{2-}$ con PEt_3.

25.6 (a) Proponer un mecanismo para la reacción:

$$trans\text{-}[PtL_2Cl_2] + Y \rightarrow trans\text{-}[PtL_2ClY]^+ + Cl^-$$

(b) Si el intermedio en el mecanismo propuesto tiene una vida media lo suficientemente larga, ¿qué complicación podría surgir?

25.7 Para la reacción:

$$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + X^- \rightarrow [Co(NH_3)_5X]^{2+} + H_2O$$

se obtiene que:

$$\frac{d[Co(NH_3)_5X^{2+}]}{dt} = k_{obs}[Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+}][X^-]$$

y para $X^- = Cl^-$, $\Delta V^{\ddagger}$ es positivo. Razonar estos datos.

25.8 (a) Explicar la formación de los productos en la siguiente secuencia de reacciones:

$$[Rh(H_2O)_6]^{3+} \xrightarrow[-H_2O]{Cl^-} [RhCl(H_2O)_5]^{2+}$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{Cl^-} trans\text{-}[RhCl_2(H_2O)_4]^+$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{Cl^-} mer\text{-}[RhCl_3(H_2O)_3]$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{Cl^-} trans\text{-}[RhCl_4(H_2O)_2]^-$$

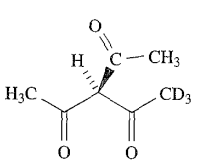
(b) Proponer métodos para preparar $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$, cis-$[RhCl_4(H_2O)_2]^-$ y fac-$[RhCl_3(H_2O)_3]$.

25.9 ¿Qué razón puede darse para la secuencia Co > Rh > Ir en la velocidad de anación de iones $[M(H_2O)_6]^{3+}$?

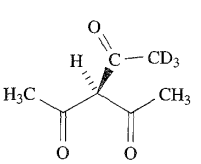
25.10 Obtener la Ley de velocidad 25.42 para el mecanismo mostrado en las Etapas 25.39-25.41.

25.11 Proponer un mecanismo para la posible racemización de aminas terciarias $NR_1R_2R_3$. ¿Es probable que puedan resolverse dichas moléculas?

25.12 La velocidad de racemización de $[CoL_3]$ donde H = **25.11a** es aproximadamente la misma que su velocidad de isomerización en $[CoL'_3]$ donde HL' = **25.11b**. ¿Qué puede deducirse sobre el mecanismo de estas reacciones?



(25.11a)



(25.11b)

25.13 La sustitución de H_2O en $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ por SCN se complica por la pérdida de un protón. Considerando el esquema de reacción de la Figura 25.10, obtener una expresión para $-\frac{d[SCN^-]}{dt}$ en función de las constantes de equilibrio y de velocidad, $[Fe(H_2O)_6{}^{3+}]$, $[SCN^-]$, $[Fe(H_2O)_5(SCN)^{2+}]$ y $[H^+]$.

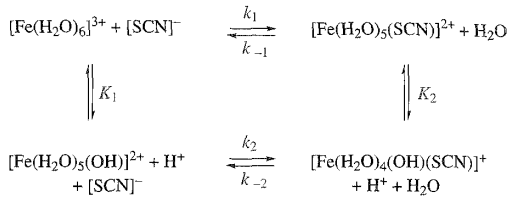


Fig. 25.10 Esquema para el Problema 25.13.

25.14 Razonar la observación de que cuando la reacción:

$$[Co(NH_3)_4(CO_3)]^+ \xrightarrow{[H_3O]^+,\ H_2O} [Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+} + CO_2$$

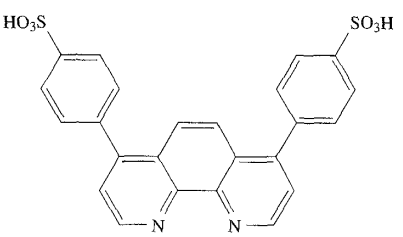
se lleva a cabo en $H_2(^{18}O)$, el agua del complejo contiene la misma proporción de $H_2(^{18}O)$ y $H_2(^{16}O)$.

25.15 En la Figura 25.8 se muestran dos mecanismos de torsión para la transposición de Δ-M(L–L)$_3$ a Λ-M(L–L)$_3$. Los diagramas iniciales en (a) y (b) son idénticos; confirmar que los enantiómeros formados en (a) y (b) son también idénticos.

25.16 La constante de velocidad para la racemización (k_r) y la disociación (k_d) de $[FeL_3]^{4-}$ (H_2L = **25.12**) a varias temperaturas, T, se da en la tabla. (a) Determinar $\Delta H^{\ddagger}$ y $\Delta S^{\ddagger}$ para cada reacción. (b) ¿Qué puede deducirse sobre el mecanismo de racemización?

T/K	288	294	298	303	308
$k_r \times 10^5/s^{-1}$	0.5	1.0	2.7	7.6	13.4
$k_d \times 10^5/s^{-1}$	0.5	1.0	2.8	7.7	14.0

[Datos de: A. Yamagishi (1986) *Inorg. Chem.*, vol. 25, p. 55.]



(25.12)

25.17 La reacción:

$$[Cr(NH_3)_5Cl]^{2+} + NH_3 \rightarrow [Cr(NH_3)_6]^{3+} + Cl^-$$

en NH_3 líquido está catalizada por KNH_2. Sugerir una explicación para esta observación.

25.18 Dar un ejemplo de reacción que transcurra por un mecanismo de esfera interna. Trazar los perfiles de reacción para reacciones de transferencia de electrones de esfera interna en las cuales la etapa determinante de la velocidad sea (a) formación de puente, (b) transferencia de

electrones, (c) ruptura de puente. ¿Qué perfil de reacción es más común?

25.19 Analizar, con ejemplos, las diferencias entre mecanismos de esfera interna y externa y decir qué significa reacción de autointercambio.

25.20 Explicar los valores relativos de las constantes de velocidad para las siguientes reacciones de transferencia de electrones en disolución acuosa:

Número de reacción	Reactantes	k/L mol^{-1} s^{-1}
I	$[Ru(NH_3)_6]^{3+} + [Ru(NH_3)_6]^{2+}$	10^4
II	$[Co(NH_3)_6]^{3+} + [Ru(NH_3)_6]^{2+}$	10^{-2}
III	$[Co(NH_3)_6]^{3+} + [Co(NH_3)_6]^{2+}$	10^{-8}

¿Para qué reacción es $\Delta G^\circ = 0$?

25.21 (a) Si, en un proceso de transferencia de electrones, se dan tanto la transferencia de electrones como la de ligandos entre los reactantes, ¿Qué conclusión puede sacarse sobre el mecanismo? (b) Explicar por qué es posible una transferencia de electrones muy rápida entre Os(II) y Os(III) octaédrico de bajo espín en una reacción de autointercambio.

Problemas generales

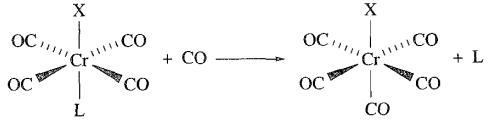
25.22 Sugerir productos para las siguientes reacciones de sustitución de ligandos. Cuando la reacción tenga dos etapas, especificar un producto para cada etapa. Cuando, en teoría, sea posible más de un producto, razonar la elección del producto preferido.

(a) $[PtCl_4]^{2-} \xrightarrow{NH_3} \xrightarrow{NH_3}$

(b) *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+ + H_2O \rightarrow$

(c) $[Fe(H_2O)_6]^{2+} + NO \rightarrow$

25.23 (a) La reacción:

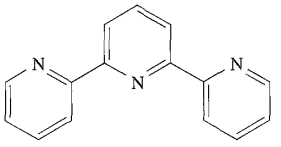


tiene lugar por un mecanismo disociativo y la constante de velocidad de primer orden, k_1, varía con la naturaleza del sustituyente X de la manera siguiente:

$$CO < P(OMe)_3 \approx P(OPh)_3 < P^nBu_3$$

Comentar estos datos.

(b) El ligando, L, mostrado a continuación forma el complejo $[PtLCl]^+$ que reacciona con piridina para dar $[PtL(py)]^{2+}$.

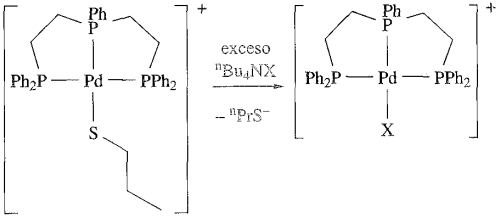


La constante de velocidad observada, k_{obs}, puede escribirse como:

$$k_{obs} = k_1 + k_2[\text{piridina}]$$

¿Qué cambio conformacional debe experimentar el ligando L antes de la formación del complejo? Explicar el origen de los dos términos de la expresión para k_{obs}.

25.24 Proponer *dos* métodos experimentales por los que pueda seguirse la cinética de las siguientes reacciones:



Comentar los factores que contribuyen a la idoneidad de los métodos propuestos.

28.25 (a) La reacción de *cis*-$[PtMe_2(Me_2SO)(PPh_3)$ con piridina conduce a *cis*-$[PtMe_2(py)(PPh_3)]$ y la velocidad de la reacción no muestra dependencia con la concentración de piridina. A 298 K, el valor de $\Delta S^\ddagger$ es 24 J K^{-1} mol^{-1}. Comentar estos datos.

(b) Para la reacción:

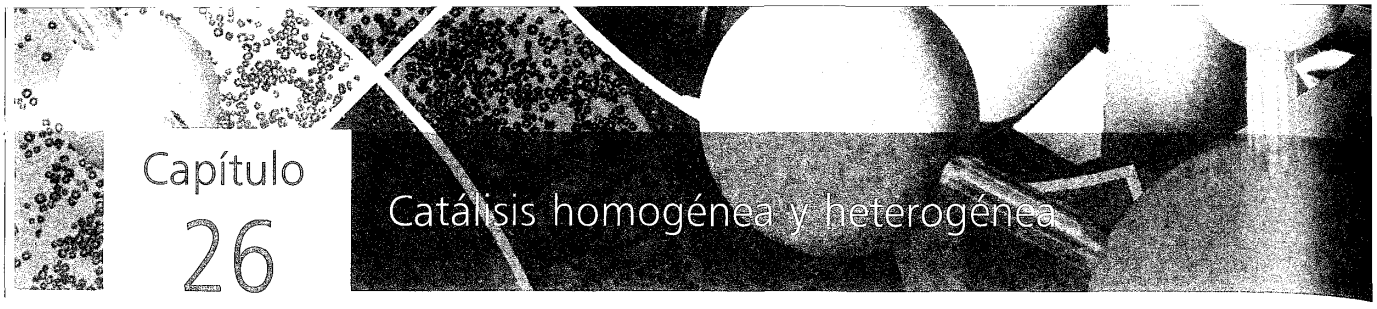
$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} + 5[H_3O]^+ \rightarrow$$
$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + [Cr(H_2O)_5X]^{2+} + 5[NH_4]^+$$

las constantes de velocidad para X = Cl$^-$ e I$^-$ son 6.0×10^5 y 3.0×10^6 dm^3 mol^{-1} s^{-1}, respectivamente. Sugerir cómo transcurren las reacciones y establecer qué etapa de la reacción es la determinante de la velocidad. Comentar por qué son diferentes las constantes de velocidad para X$^-$ = Cl$^-$ e I$^-$.

25.26 Considerar la siguiente reacción que tiene lugar en disolución acuosa; L, X e Y son ligandos generales.

$$Co^{III}L_5X + Y \rightarrow Co^{III}L_5Y + X$$

Analizar los posibles mecanismos competidores que existen y los factores que favorecen un camino sobre otro. Escribir una ecuación de velocidad que tenga en cuenta los mecanismos analizados.



Capítulo 26

Catálisis homogénea y heterogénea

TEMAS

- Conceptos preliminares
- Catálisis homogénea: metátesis de alquenos (olefinas)
- Catálisis homogénea: aplicaciones industriales
- Desarrollo de la catálisis homogénea
- Catálisis heterogénea: superficies e interacciones con adsorbatos
- Catálisis heterogénea: aplicaciones comerciales
- Catálisis heterogénea: modelo de clúster organometálico

26.1 Introducción y definiciones

En este libro se han descrito numerosas aplicaciones de los catalizadores en síntesis a pequeña escala y en la producción industrial de compuestos químicos. Ahora vamos a tratar de la catálisis con detalle centrándonos en las aplicaciones comerciales. Los catalizadores que contienen metales del bloque *d* son de una inmensa importancia en la industria química: proporcionan síntesis rentables y controlan la especificidad de reacciones que, de otro modo, podrían dar mezclas de productos. En 1990, en EEUU el valor de los productos químicos (incluyendo combustibles) producidos con al menos una etapa de fabricación catalítica fue de 890 millardos de dólares.[†] La búsqueda de nuevos catalizadores es uno de los principales estímulos en la investigación organometálica y la química de la mayor parte de este capítulo puede entenderse en términos de los tipos de reacción introducidos en el Capítulo 23. La investigación actual incluye también el desarrollo de «química verde» benigna con el medio ambiente, por ejemplo el uso de CO_2 supercrítico ($scCO_2$, *véase*) como medio de catálisis.[‡]

Un *catalizador* es una sustancia que altera la velocidad de una reacción sin aparecer en ninguno de los productos de esa reacción; puede acelerar o ralentizar una reacción. En una reacción reversible, un catalizador altera la velocidad a la cual se alcanza el equilibrio; *no* altera la posición del equilibrio.

El término *catalizador* se utiliza a menudo para englobar tanto el *precursor del catalizador* como la *especie catalíticamente activa*. Un precursor del catalizador es la sustancia añadida a la reacción, pero puede experimentar la pérdida de un ligando como CO o PPh_3 antes de estar disponible como especie catalíticamente activa.

Aunque suele asociarse un catalizador con el *aumento* de la velocidad de reacción, un *catalizador negativo* disminuye la velocidad de una reacción.

Algunas reacciones están catalizadas internamente (*autocatálisis*) una vez comenzada la reacción, por ejemplo en la reacción de $[C_2O_4]^{2-}$ con $[MnO_4]^-$, los iones Mn^{2+} formados catalizan la reacción directa.

En una *reacción autocatalítica*, uno de los productos puede catalizar la reacción.

Los catalizadores se dividen en dos categorías, homogéneos y heterogéneos, según su relación con la fase de la reacción en la que intervienen.

Un *catalizador homogéneo* está en la misma fase que los componentes de la reacción que cataliza; un *catalizador heterogéneo* está en una fase diferente a la de los componentes de la reacción en la que actúa.

26.2 Catálisis: conceptos preliminares

Perfiles de energía para una reacción: catalizada frente a no catalizada

Un catalizador funciona permitiendo que una reacción siga un camino diferente al de la reacción no catalizada. Si la barrera de activación es rebajada, la reacción transcurre más rápidamente. La Figura 26.1 ilustra este hecho para una reacción que sigue una ruta en una sola etapa cuando no está catalizada, pero una ruta en dos etapas cuando se añade un catalizador. Cada etapa de

[†] Para una perspectiva del crecimiento de los catalizadores en la industria durante el siglo 20, *véase*: G. W. Parshall and R. E. Putscher (1986) *Journal of Chemical Education*, vol. 63, p. 189.

[‡] Por ejemplo, *véase*: W. Leitner (2002) *Accounts of Chemical Research*, vol. 35, p. 746–«Dióxido de carbono supercrítico como medio de reacción verde para catálisis».

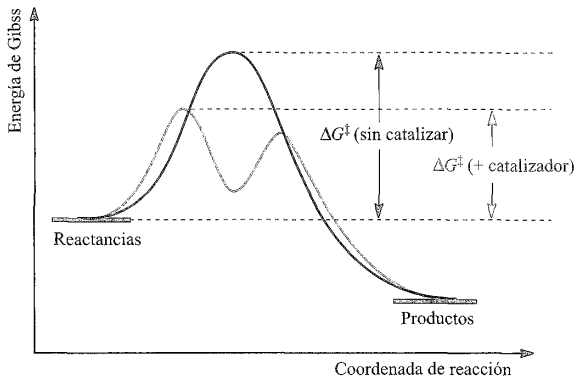


Fig. 26.1 Representación esquemática del perfil de una reacción sin y con catalizador. La ruta para la reacción catalizada tiene dos etapas y la primera es la determinante de la velocidad.

la ruta catalizada tiene una energía de Gibbs de activación característica, $\Delta G^{\ddagger}$, pero la etapa que importa en relación con la velocidad de reacción es la que tiene la barrera más elevada; para el camino catalizado, la primera etapa es la determinante de la velocidad. (*véase* para las ecuaciones relevantes y la relación entre E_a y $\Delta G^{\ddagger}$.) Los valores de $\Delta G^{\ddagger}$ para las etapas determinantes en las rutas catalizada y no catalizada están señalados en la Figura 26.1. Un aspecto crucial de la ruta catalizada es que no debe pasar por un mínimo de energía *más bajo* que la energía de los productos: dicho mínimo sería un «sumidero de energía» y tendría como consecuencia que esa ruta daría productos diferentes a los deseados.

Ciclos catalíticos

Una ruta de reacción catalizada se representa normalmente por un *ciclo catalítico*.

Un *ciclo catalítico* consiste en una serie de reacciones estequiométricas (a menudo reversibles) que forman un bucle cerrado; el catalizador debe ser regenerado de manera que pueda participar en el ciclo de reacciones más de una vez.

Para que un ciclo catalítico sea eficaz, los intermedios deben ser de vida corta. El inconveniente de esto para entender el mecanismo es que una vida media corta hace que el estudio del ciclo sea difícil. Se utiliza la investigación experimental para estudiar la cinética de un proceso catalítico: aislar o atrapar los intermedios, intentar el seguimiento de intermedios en disolución o idear sistemas que sirvan de modelos para etapas individuales de manera que el producto de la etapa modelo represente un intermedio del ciclo. En este último, el «producto» puede ser caracterizado mediante técnicas convencionales (por ejemplo, espectroscopía RMN e IR, difracción de rayos X, espectrometría de masas). Para muchos ciclos, sin embargo, los mecanismos no están firmemente establecidos.

Ejercicios de autoevaluación

Estos ejercicios repasan tipos de reacciones organometálicas y la regla de los 18 electrones.

1. ¿Qué tipo de reacción es la siguiente y por qué mecanismo transcurre?

$$Mn(CO)_5Me + CO \rightarrow Mn(CO)_5(COMe)$$

[*Respuesta véase* Ecuación 23.35]

2. ¿Cuáles de los siguientes compuestos contienen un centro metálico de 16 electrones: (a) $Rh(PPh_3)_3Cl$; (b) $HCo(CO)_4$; (c) $Ni(\eta^3\text{-}C_5H_5)_2$; (d) $Fe(CO)_4(PPh_3)$; (e) $[Rh(CO)_2I_2]^-$?
[*Respuesta* (a), (c), (e)]

3. Escribir una reacción para mostrar la β-eliminación a partir de $L_nMCH_2CH_2R$. [*Respuesta véase* Ecuación 23.38]

4. ¿Qué significa «adición oxidativa»? Escribir una ecuación para la adición oxidativa de H_2 a $RhCl(PPh_3)_3$.
[*Respuesta véase* Ecuación 23.29 y texto asociado; *véase* Ecuación 26.9]

5. ¿Qué tipo de reacción es la siguiente y cuál es normalmente el mecanismo de dichas reacciones?

$$Mo(CO)_5(THF) + PPh_3 \rightarrow Mo(CO)_5(PPh_3) + THF$$

[*Respuesta véase* Ecuación 23.25 y texto asociado]

Vamos a estudiar ahora un ciclo para ilustrar las notaciones. La Figura 26.2 muestra un ciclo catalítico simplificado para el proceso Wacker que convierte etileno en acetaldehído (Ecua-

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 26.1 Energía y energía de Gibbs de activación: E_a y $\Delta G^{\ddagger}$

La ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{o} \quad k = A\,e^{(-E_a/RT)}$$

se utiliza a menudo para relacionar la constante de velocidad, k, de una reacción con la energía de activación, E_a y con la temperatura, T (en K). En esta ecuación, A, es el factor preexponencial y R = constante molar de los gases. Con frecuencia la energía de activación se aproxima a $\Delta H^{\ddagger}$, pero la relación exacta es:

$$E_a = \Delta H^{\ddagger} + RT$$

La energía de Gibbs de activación, $\Delta G^{\ddagger}$, se relaciona con la constante de velocidad por la ecuación:

$$k = \frac{k'T}{h}\,e^{(-\Delta G^{\ddagger}/RT)}$$

donde k' = constante de Boltzmann, h = constante de Planck.

En la **Sección 25.2** se estudiaron los parámetros de activación, entre ellos $\Delta H^{\ddagger}$ y $\Delta S^{\ddagger}$ y se vio cómo pueden determinarse a partir de un diagrama de Eyring (**Figura 25.1**) que proviene de la ecuación anterior que relaciona k con $\Delta G^{\ddagger}$.

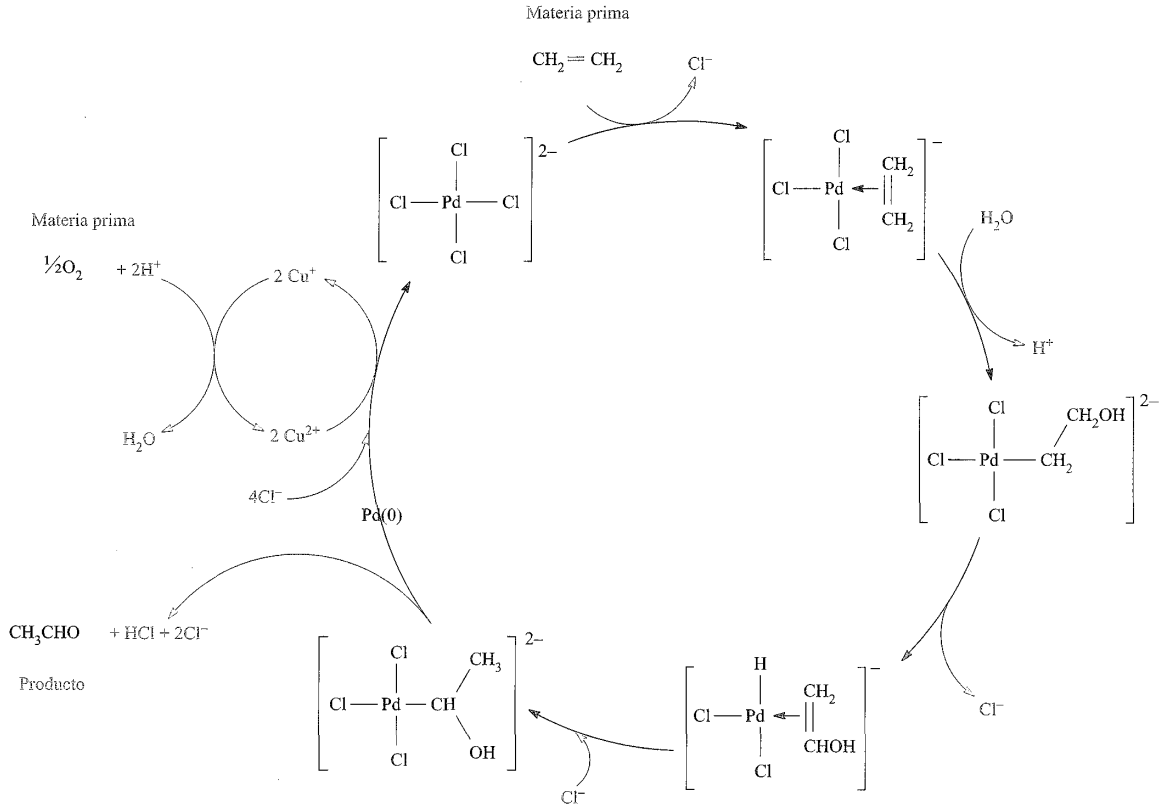


Fig. 26.2 Ciclo catalítico para el proceso Wacker; por sencillez, se ha ignorado el papel del H_2O coordinada que sustituye al Cl^- *trans* en el alqueno.

ción 26.1); el proceso fue desarrollado en la década de 1950 y aunque actualmente no tiene mucha importancia industrial, proporciona un ejemplo muy estudiado para un examen detenido.

$$CH_2{=}CH_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow{[PdCl_4]^{2-}\ \text{catalizador}} CH_3CHO \qquad (26.1)$$

La *materia prima* para el proceso industrial se destaca junto con el producto final en la Figura 26.2. El catalizador del proceso Wacker contiene paladio: en la mayor parte del ciclo, el metal está presente como Pd(II) pero se reduce a Pd(0) cuando se produce el CH_3CHO. Ahora estudiaremos el ciclo completo, considerando cada etapa en función de los tipos de reacciones organometálicas vistos en la Sección 23.7.

La primera etapa supone la sustitución del $CH_2{=}CH_2$ en $[PdCl_4]^{2-}$ (Ecuación 26.2); en la parte superior de la Figura 26.2, la notación de flechas muestra la entrada de $CH_2{=}CH_2$ en el ciclo y la salida de Cl^-. A continuación un Cl^- se sustituye por H_2O pero esto se ignora en la Figura 26.2.

$$[PdCl_4]^{2-} + CH_2{=}H_2 \rightarrow [PdCl_3(\eta^2\text{-}C_2H_4)]^- + Cl^- \qquad (26.2)$$

La siguiente etapa implica el ataque nucleófilo del H_2O con pérdida de H^+; hay que recordar que los alquenos son susceptibles al ataque nucleófilo (*véase*). En la tercera etapa, tiene lugar una β-eliminación y la formación del enlace Pd–H tiene como resultado la pérdida de Cl^-. A esto le sigue el ataque del Cl^- con migración del átomo de H para dar un grupo $CH(OH)CH_3$ con enlace σ. La eliminación de CH_3CHO, H^+ y Cl^- con reducción de Pd(II) a Pd(0) ocurre en la última etapa. Para mantener el ciclo en funcionamiento, el Pd(0) se oxida con Cu^{2+} (Ecuación 26.3). El ciclo secundario de la Figura 26.2 muestra la reducción de Cu^{2+} a Cu^+ y la reoxidación de este último con O_2 en presencia de H^+ (Ecuación 26.4).

$$Pd + 2Cu^{2+} + 8Cl^- \rightarrow [PdCl_4]^{2-} + 2[CuCl_2]^- \qquad (26.3)$$

$$2[CuCl_2]^- + \tfrac{1}{2}O_2 + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2 + 2Cl^- + H_2O \qquad (26.4)$$

Si el ciclo completo de la Figura 26.2 se considera ajustando las especies que «entran» con las que «salen», la *reacción neta* es la Reacción 26.1.

Elección del catalizador

Normalmente una reacción no está catalizada por una única especie y hay que considerar varios criterios al elegir el catalizador más eficaz, especialmente para un proceso comercial. Además, alterar un catalizador en una planta industrial ya en funcionamiento puede resultar costoso (por ejemplo, puede requerirse un nuevo diseño de la planta) y debe garantizarse que el cambio

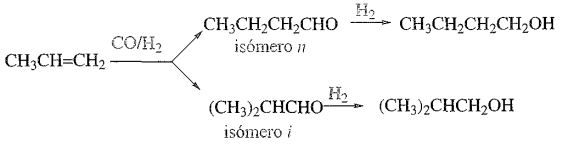
es viable económicamente. Aparte de los cambios en las condiciones de reacción que puede llevar consigo el uso de un catalizador (por ejemplo, presión y temperatura), otros factores a considerar son:

- la concentración de catalizador necesaria;
- la rotación catalítica;
- la selectividad del catalizador para el producto deseado;
- con qué frecuencia hay que renovar el catalizador.

El *número de rotación catalítica* (TON) es el número de moles de producto por mol de catalizador; este número indica el número de ciclos catalíticos para un proceso dado, por ejemplo después de 2 h el TON fue de 2400. La *frecuencia de rotación catalítica* (TOF) es la rotación catalítica por unidad de tiempo, por ejemplo el TOF fue de 20 min^{-1}.

Definir el número y la frecuencia de rotación catalítica no está exento de problemas. Por ejemplo, si hay más de un producto habría que distinguir entre los valores totales de TON y TOF para todos los productos catalíticos y los valores específicos para los productos individuales. El término número de rotación catalítica se utiliza normalmente para procesos en serie, mientras que frecuencia de rotación catalítica se aplica por lo general a procesos continuos (reactores de flujo).

Pasemos ahora al tema de la selectividad, para el cual la conversión del propileno en aldehído proporciona un buen ejemplo. La Ecuación 26.5 muestra los cuatro posibles productos que pueden resultar de la reacción del propileno con *CO* y H_2 (*hidroformilación*; *véase también*).

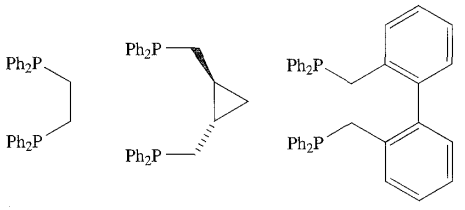


(26.5)

Son importantes las siguientes relaciones:

- la relación *n* : *i* de los aldehídos (regioselectividad de la reacción);
- la relación aldehído:alcohol para una cadena dada (quimioselectividad de la reacción).

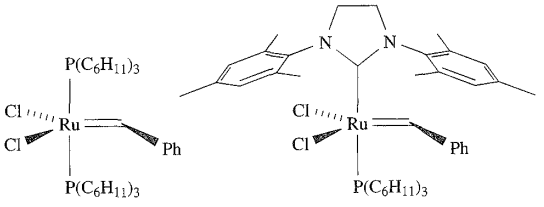
La elección de catalizador puede tener un efecto importante en estas relaciones. Para la Reacción 26.5, un catalizador de carbonilo de cobalto (por ejemplo, $HCo(CO)_4$) da ≈80% C_4-aldehído, 10% C_4-alcohol y ≈10% de otros productos y una relación *n* : *i* ≈3 : 1. Para la misma reacción, diferentes catalizadores de rodio con un cocatalizador de fosfina pueden dar una relación *n* : *i* entre 8 : 1 y 16 : 1, mientras que los catalizadores de clúster de rutenio muestran una elevada quimioselectividad para los aldehídos y la regioselectividad depende de la elección del clúster, por ejemplo para $Ru_3(CO)_{12}$, *n* : *i* ≈2 : 1 y para $[HRu_3(CO)_{11}]^-$, *n* : *i* ≈74 : 1. Cuando el catalizador de la hidroformilación implica un ligando bisfosfina (por ejemplo, $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$), el ángulo de mordedura del ligando (*véase*) puede influir de manera significativa en la distribución de productos. Por ejemplo, las relaciones *n* : *i* en la hidroformilación de 1-hexeno catalizada por un complejo Rh(I)-bisfosfina son ≈2 : 1, 12 : 1 y 66 : 5 al aumentar el ángulo de mordedura del ligando bisfosfina en la serie:†



Aunque un diagrama como el de la Figura 26.2 muestra que el catalizador se regenera y pasa una vez más al ciclo, en la práctica los catalizadores finalmente están agotados o *envenenados*, por ejemplo con impurezas de la materia prima.

26.3 Catálisis homogénea: metátesis de alquenos (olefinas)

En la Sección 23.12, se introdujo la *metátesis de alquenos* (*olefinas*), es decir, reacciones catalizadas por metal en las cuales se redistribuyen los enlaces C=C. En la Figura 26.3 se muestran ejemplos. El mecanismo de Chauvin para la metátesis de alquenos catalizada por metal implica una especie alquilideno metálico y una serie de cicloadiciones [2 + 2] y cicloreversiones (Figura 26.4). Los catalizadores que han desempeñado un papel preponderante en el desarrollo de este área son los ideados por Schrock (Catalizador 23.56) y Grubbs (catalizadores **26.1** y **26.2**). El catalizador **26.1** es el tradicional y comercialmente disponible «catalizador de Grubbs»; también se utilizan complejos relacionados. El catalizador **26.2**, de «segunda generación», desarrollado más recientemente, exhibe una actividad catalítica más elevada en las reacciones de metátesis de alquenos. En el catalizador de Grubbs, se elige triciclohexilfosfina con preferencia a otros ligandos PR_3 porque su impedimento estérico y sus propiedades como fuerte dador de electrones conducen a un incremento de la actividad catalítica.



(26.1) (26.2)

Una gran ventaja de los catalizadores de Grubbs es que toleran una amplia variedad de grupos funcionales, permitiendo de

† Para una discusión adicional sobre los efectos de los ángulos de mordedura de los ligandos en la eficacia y selectividad del catalizador, *véase*: P. Dierkes and P. W. N. M. van Leeuwen (1999) *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, p. 1519.

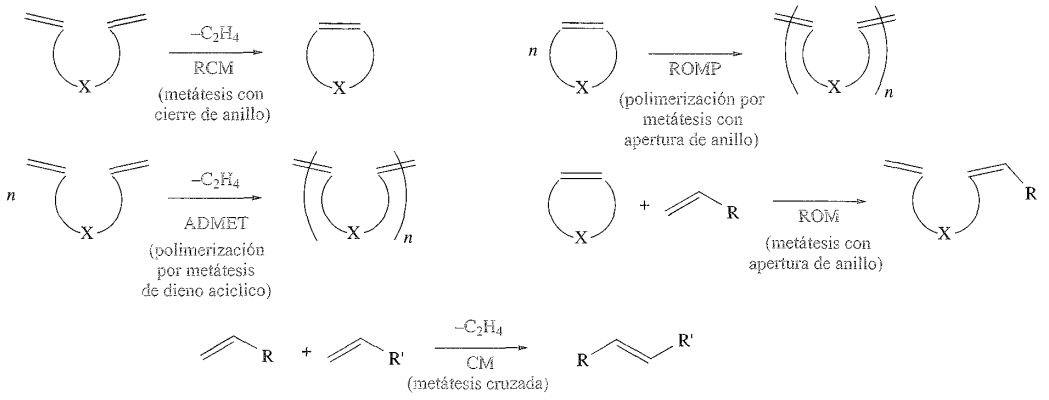
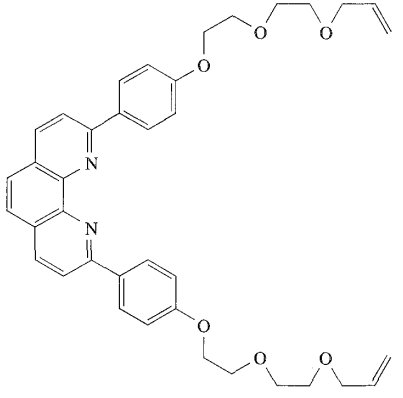


Fig. 26.3 Ejemplos de reacciones de metátesis de alquenos (olefinas) con las abreviaturas comunes.

este modo su aplicación generalizada. Destacamos aquí un ejemplo de laboratorio que combina la química de coordinación con el uso del catalizador **26.1**: síntesis de un *catenado*.

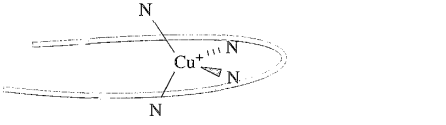
Un *catenando* es una molécula que contiene dos cadenas entrelazadas.
Un *catenado* es una molécula relacionada que contiene un ion metálico coordinado.

Topológicamente, el montaje químico de un catenando no es trivial ya que requiere que una cadena molecular se ensarte en otra. La molécula **26.3** contiene dos grupos funcionales alqueno terminales y puede actuar también como un ligando didentado utilizando el conjunto dador *N,N'*-.

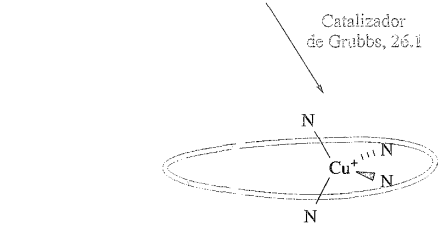


(26.3)

El complejo $[Cu(\mathbf{26.3})_2]^+$ se muestra esquemáticamente en el lado izquierdo de la Ecuación 26.6. El centro de Cu^+ tetraédrico actúa como plantilla, fijando la posición de los dos ligandos con las unidades centrales de fenantrolina perpendiculares entre sí. El cierre de anillo de *cada* ligando por separado puede lograrse tratando $[Cu(\mathbf{26.3})_2]^+$ con el catalizador de Grubbs y el resultado es la formación de un catenado, mostrado esquemáticamente como producto en la Ecuación 26.6. La orientación relativa de los dos ligandos coordinados en $[Cu(\mathbf{26.3})_2]^+$ es importante si quieren minimizarse las reacciones competitivas entre ligandos *diferentes*.



Catalizador de Grubbs, 26.1 (26.6)



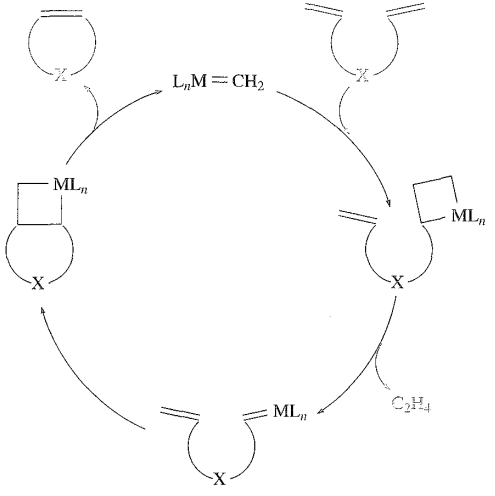


Fig. 26.4 Ciclo catalítico para la metátesis con cierre de anillo (RCM) que muestra el mecanismo de Chauvin en el que intervienen cicloadiciones [2 + 2] y ciclorreversiones.

26.4 Catálisis homogénea: aplicaciones industriales

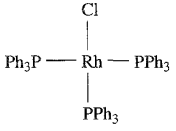
En esta sección se describen procesos seleccionados de catálisis homogénea que tienen importancia industrial; en la industria se aplican muchos más procesos y su estudio detallado puede encontrarse en la bibliografía adicional al final del capítulo. Dos ventajas de la catálisis homogénea frente a la heterogénea son las condiciones de reacción relativamente suaves en las que transcurren muchos procesos y la selectividad que puede lograrse. Una desventaja es la necesidad de separar el catalizador al final de la reacción para reciclarlo, por ejemplo en el proceso de hidroformilación el $HCo(CO)_4$ volátil puede eliminarse por evaporación flash. El uso de soportes poliméricos o sistemas bifásicos ( ) hace más sencilla la separación del catalizador y el desarrollo de tales especies es en la actualidad un área activa de investigación.

En toda esta sección, debe observarse el papel de las *especies de 16 electrones insaturadas por coordinación* (*véase*) y la capacidad del centro metálico para cambiar el número de coordinación (requisitos esenciales de un catalizador activo).

Hidrogenación de alquenos

En casi todos los procedimientos más ampliamente utilizados para la hidrogenación de alquenos se utiliza la catálisis heterogénea, pero para ciertos casos especializados se utilizan catalizadores homogéneos. Aunque la adición de H_2 a un doble enlace está favorecida termodinámicamente (Ecuación 26.7), la barrera cinética es elevada y se necesita un catalizador para hacer que la reacción pueda llevarse a cabo a una velocidad viable sin necesidad de temperatura y presión elevadas.

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \rightarrow C_2H_6 \quad \Delta G^\circ = -101 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad (26.7)$$



(26.4)

El *catalizador de Wilkinson* (**26.4**) ha sido muy estudiado y en su presencia la hidrogenación de alquenos puede llevarse a cabo a 298 K y 1 bar de presión de H_2. El complejo rojo de Rh(I) de 16 electrones, **26.4**, puede prepararse a partir de $RhCl_3$ y PPh_3 y se utiliza normalmente en disolución de benceno/etanol, en la cual se disocia en alguna medida (Equilibrio 26.8); una molécula de disolvente (solv) llena la cuarta posición en el $RhCl(PPh_3)_2$ para dar $RhCl(PPh_3)_2(solv)$.

$$RhCl(PPh_3)_3 \rightleftharpoons RhCl(PPh_3)_2 + PPh_3 \quad K = 1.4 \times 10^{-4} \qquad (26.8)$$

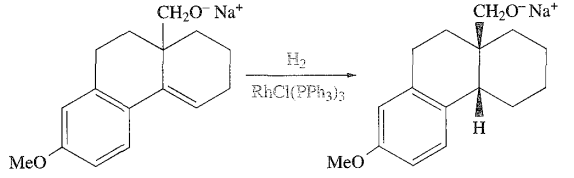
La adición oxidativa *cis* de H_2 a $RhCl(PPh_3)_3$ da un complejo octaédrico que se disocia dando una especie de 16 electrones insaturada por coordinación (Ecuación 26.9). El complejo solvatado $RhCl(PPh_3)_2(solv)$ (formado a partir de $RhCl(PPh_3)_2$ en la Reacción 26.8) también interviene en el ciclo catalítico (pero a concentración baja) y probablemente actúa de manera similar a $RhCl(PPh_3)_3$.

$$RhCl(PPh_3)_3 + H_2 \rightleftharpoons \textit{cis}\text{-}RhCl(H)_2(PPh_3)_3$$

$$\rightleftharpoons RhCl(H)_2(PPh_3)_2 + PPh_3 \qquad (26.9)$$

La adición de un alqueno a $RhCl(H)_2(PPh_3)_2$ reúne los ligandos alqueno e hidruro en el centro de Rh(I) permitiendo la migración de hidrógeno seguida de la eliminación reductiva de un alcano. El proceso se resume en la Figura 26.5, ignorando el papel del disolvente. El esquema mostrado no debe tomarse como si fuera el único; por ejemplo, para algunos alquenos los datos experimentales sugieren que $RhCl(PPh_3)_2(\eta^2\text{-alqueno})$ es un intermedio. Otros catalizadores efectivos para la hidrogenación de alquenos son $HRuCl(PPh_3)_3$ y $HRh(CO)(PPh_3)_3$ (este precursor pierde PPh_3 para convertirse en el catalizador activo).

Los sustratos para la hidrogenación catalizada por el catalizador de Wilkinson incluyen alquenos, dienos, alenos, terpenos, cauchos de butadieno, antibióticos, esteroides y prostaglandinas. Resulta significativo que el etileno en realidad envenena su propia conversión en etano y, en este caso, no puede aplicarse la hidrogenación catalítica utilizando $RhCl(PPh_3)_3$. Para una catálisis efectiva, el tamaño del alqueno es importante. La velocidad de hidrogenación está dificultada en alquenos con impedimento estérico (Tabla 26.1); pueden lograrse muchas hidrogenaciones *selectivas* útiles, por ejemplo Reacción 26.10.



(26.10)

Los compuestos biológicamente activos normalmente tienen al menos un *centro asimétrico* y se observan con frecuencia diferencias espectaculares en la actividad de enantiómeros diferentes de fármacos quirales (*véase*). Mientras que un enantiómero puede ser un fármaco terapéutico efectivo, el otro puede ser inactivo o extremadamente tóxico como en el caso de la talidomida.[†] La *síntesis asimétrica* es por tanto un campo activo de investigación.

Síntesis asimétrica es una síntesis enantioselectiva y su eficacia puede evaluarse por el *exceso enantiomérico* (ee):

$$\%\ \text{ee} = \left(\frac{|R - S|}{|R + S|}\right) \times 100$$

donde R y S = cantidad relativa de los enantiómeros *R* y *S*.

Un compuesto enantioméricamente puro tiene un 100% de exceso enantiomérico (100% ee). En *catálisis asimétrica*, el catalizador es quiral.

[†] *Véase* por ejemplo: «Cuando las moléculas se miran al espejo»: E. Thall (1996) *Journal of Chemical Education*, vol. 73, p. 481; «Contar con los fármacos quirales»: S. C. Stinson (1998) *Chemical & Engineering News*, 21 Sept. issue, p. 83.

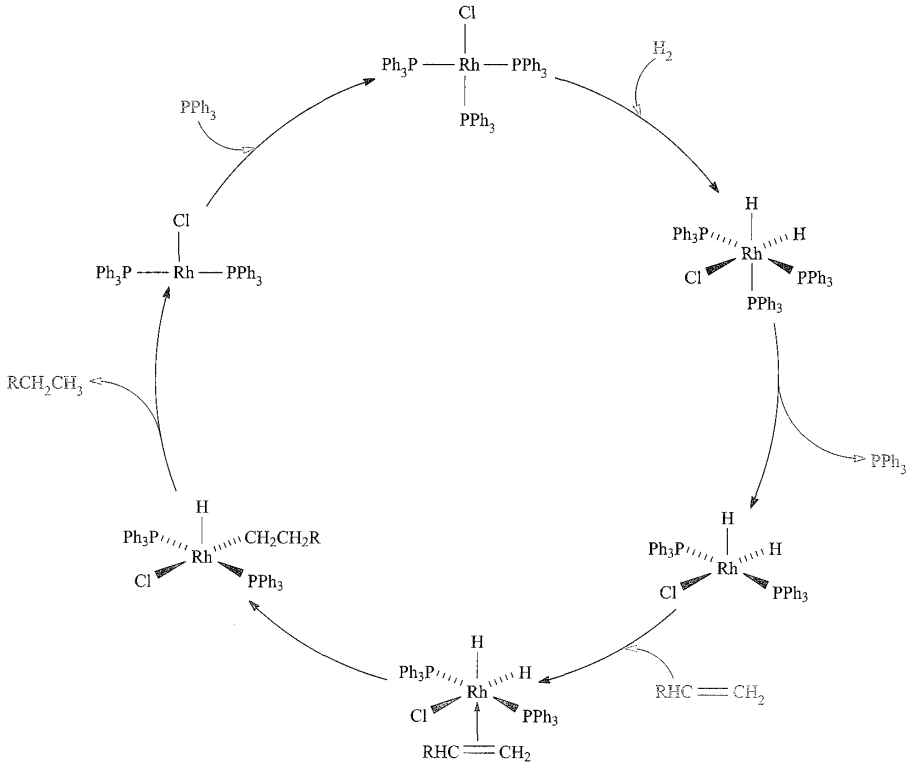


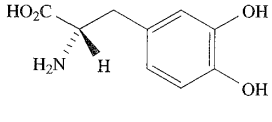
Fig. 26.5 Ciclo catalítico para la hidrogenación de $RCH{=}CH_2$ utilizando el catalizador de Wilkinson, $RhCl(PPh_3)_3$.

Si la hidrogenación de un alqueno puede, en principio, conducir a productos enantioméricos, entonces el alqueno es *proquiral* (*véase*). Si el catalizador es *aquiral* (como lo es $RhCl(PPh_3)_3$), en ese caso el producto de hidrogenación del alqueno proquiral es una mezcla racémica: es decir, partiendo de un alqueno proquiral existe la misma probabilidad de que el complejo alquilo σ formado durante el ciclo catalítico (Figura 26.5) sea un enantiómero *R* o *S*. Si el catalizador es *quiral*, debe favorecer la formación de uno u otro de los enantiómeros *R* o *S* haciendo por tanto que la hidrogenación sea enantioselectiva. Las *hidrogenaciones asimétricas* pueden llevarse a cabo por modificación del catalizador de Wilkinson introduciendo una fosfina quiral o una bisfosfina didentada quiral, por ejemplo (*R*,*R*)-DIOP (*véase*). Variando el catalizador quiral, la hidrogenación de un alqueno proquiral dado transcurre con diferente selectividad enantiomérica, como se ve en la Tabla 26.2. Un primer triunfo de la aplicación de la hidrogenación asimétrica de alquenos a la fabricación de fármacos fue la producción del derivado de alanina L-DOPA (**26.5**), que se utiliza en el tratamiento de la enfermedad de Parkinson.[†] El antiinflamatorio naproxeno (activo en la forma *S*) se prepara por resolución quiral o por hidrogenación asimétrica de un alqueno proquiral (Reacción 26.11); la pureza enantiomérica es esencial porque el enantiómero (*R*) es una toxina para el hígado.

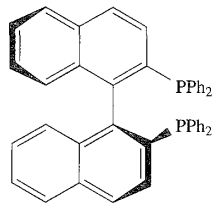
Tabla 26.1 Constantes de velocidad para la hidrogenación de alquenos (a 298 K en C_6H_6) en presencia del catalizador de Wilkinson.[‡]

Alqueno	$k / \times 10^{-2}$ **dm^3 mol^{-1} s^{-1}**
Fenileteno (estireno)	93.0
1-dodeceno	34.3
Ciclohexeno	31.6
1-hexeno	29.1
2-metil-1-penteno	26.6
1-metilciclohexeno	0.6

[‡] Para más datos, *véase*: F. H. Jardine, J. A. Osborn and G. Wilkinson (1967) *Journal of the Chemical Society A*, p. 1574.



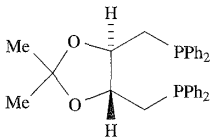
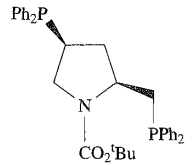
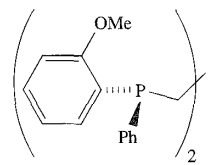
(26.5)

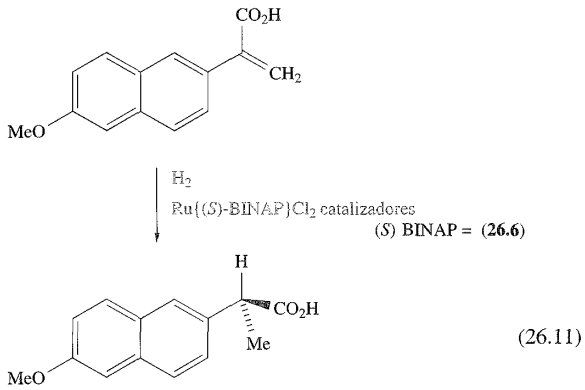


(26.6)

[†] Para más detalles, *véase*: W. A. Knowless (1986) *Journal of Chemical Education*, vol. 63, p. 222 – «Aplicación de la catálisis organometálica a la producción comercial de L-DOPA».

Tabla 26.2 % ee observado del producto de hidrogenación de CH_2=C(CO_2H)(NHCOMe) utilizando catalizadores de Rh(I) con diferentes bisfosfinas quirales.

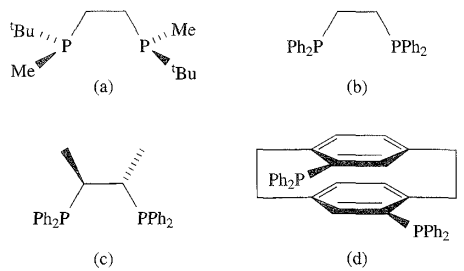
Bisfosfina	 (*R*,*R*)-DIOP	 (*S*,*S*)-BPPM	 (*R*,*R*)-DIPAMP
% ee (selectivo para el enantiómero *R* o *S*)	73 (*R*)	99 (*R*)	90 (*S*)



(26.11)

Ejercicio de autoevaluación

¿Cuáles de los siguientes ligandos son quirales? Para cada ligando quiral explicar de donde proviene la quiralidad.



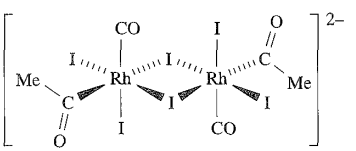
[*Respuesta* (a), (c), (d)]

Síntesis Monsanto del ácido acético

La conversión de MeOH en $MeCO_2H$ (Ecuación 26.12) se lleva a cabo en una escala industrial enorme: en la actualidad se producen ≈3.5 Mt† de $MeCO_2H$ anualmente en todo el mundo y el 60% de los acetilos mundiales se fabrican por el proceso Monsanto.

$$MeOH + CO \rightarrow MeCO_2H \qquad (26.12)$$

Antes de 1970, se utilizaba comercialmente el proceso BASF (que emplea un catalizador de cobalto), pero la sustitución por el proceso Monsanto ha traído las ventajas de condiciones más suaves y una mayor selectividad (Tabla 26.3). El proceso Monsanto supone dos ciclos interrelacionados. En el ciclo de la izquierda en la Figura 26.6, el MeOH se convierte en MeI que entra en el ciclo del Rh por adición oxidativa al complejo de 16 electrones *cis*-$[Rh(CO)_2I_2]^-$. Esta adición es la etapa determinante de la velocidad del proceso y así la formación del MeI es crítica para la viabilidad del proceso Monsanto. El ciclo de la derecha en la Figura 26.6 muestra la migración de metilo para dar una especie que se muestra como de coordinación 5, pero es más probable una especie de 18 electrones, bien el dímero **26.7** o Rh(CO)(CO-Me)I_3(solv) donde solv = disolvente. Estudios recientes de EXAFS (*véase*) en disolución de THF indican un dímero a 253 K, pero monómero solvatado por encima de 273 K. A continuación la adición de CO da un complejo octaédrico de 18 electrones que elimina MeC(O)I. Este último entra en el ciclo de la izquierda de la Figura 26.6 y se convierte en ácido acético.



(26.7)

La optimización del proceso de fabricación es esencial por razones económicas y cada proceso catalítico tiene problemas potenciales que hay que resolver. Una dificultad en el proceso Monsanto es la oxidación de *cis*-$[Rh(CO)_2I_2]^-$ con HI (Reacción 26.13), el producto de la cual pierde fácilmente CO lo que tiene como resultado la pérdida del catalizador del sistema (Ecuación 26.14). Trabajar a presión de CO impide esta etapa perjudicial y produce también el efecto de invertir las consecuencias de la Reacción 26.13 (Ecuación 26.15). La adición de pequeñas cantidades de H_2 impide la oxidación de Rh(I) a Rh(III).

† Mt = megatonelada; 1 tonelada métrica ≈ 1.1 tonelada americana.

Tabla 26.3 Las principales ventajas del proceso Monsanto sobre el proceso BASF para la fabricación de ácido acético (Ecuación 26.12) pueden verse en el resumen de esta tabla.

Condiciones	BASF (catalizador de Co)	Monsanto (catalizador de Rh)
Temperatura / K	500	453
Presión / bar	500-700	35
Concentración de catalizador / mol dm^{-3}	0.1	0.001
Selectividad / %	90	>99

$$[Rh(CO)_2I_2]^- + 2HI \rightarrow [Rh(CO)_2I_4]^- + H_2 \quad (26.13)$$

$$[Rh(CO)_2I_4]^- \rightarrow RhI_3(s) + 2CO + I^- \quad (26.14)$$

$$[Rh(CO)_2I_4] + CO + H_2O \rightarrow [Rh(CO)_2I_2]^- + 2HI + CO_2 \quad (26.15)$$

Los complejos de iridio también catalizan la Reacción 26.12 y la combinación de $[Ir(CO)_2I_2]^-$ con $Ru_2(CO)_6I_2(\mu\text{-}I)_2$ como promotor del catalizador proporciona un sistema comercialmente viable.

Proceso Tennessee-Eastman del anhidrido acético

El proceso Tennessee-Eastman del anhidrido acético transforma acetato de metilo en anhidrido acético (Ecuación 26.16) y se utiliza comercialmente desde 1983.

$$MeCO_2Me + CO \rightarrow (MeCO)_2O \quad (26.16)$$

Se parece mucho al proceso Monsanto pero utiliza $MeCO_2Me$ en lugar de MeOH; el catalizador sigue siendo *cis*-$[Rh(CO)_2I_2]^-$ y la adición oxidativa de MeI a *cis*-$[Rh(CO)_2I_2]^-$ es también en este caso la etapa determinante de la velocidad. Puede describirse una ruta adaptando la Figura 26.6, sustituyendo:

- MeOH por $MeCO_2Me$;
- H_2O por $MeCO_2H$;
- $MeCO_2H$ por $(MeCO)_2O$.

Sin embargo, se comprueba que un segundo mecanismo (Figura 26.7) en el cual LiI sustituye a HI es muy importante para la eficacia del proceso; el producto final se forma por reacción de yoduro de acetilo con acetato de litio. Otros yoduros de metales alcalinos no funcionan tan bien como el LiI, por ejemplo la sustitución de LiI por NaI hace que la reacción vaya más lenta por un factor de ≈ 2.5.

Ejercicios de autoevaluación

1. Consultando la Figura 26.7 explicar qué significa el término «insaturado por coordinación».
2. ¿Qué características del $[Rh(CO)_2I_2]^-$ le permiten actuar como un catalizador activo?

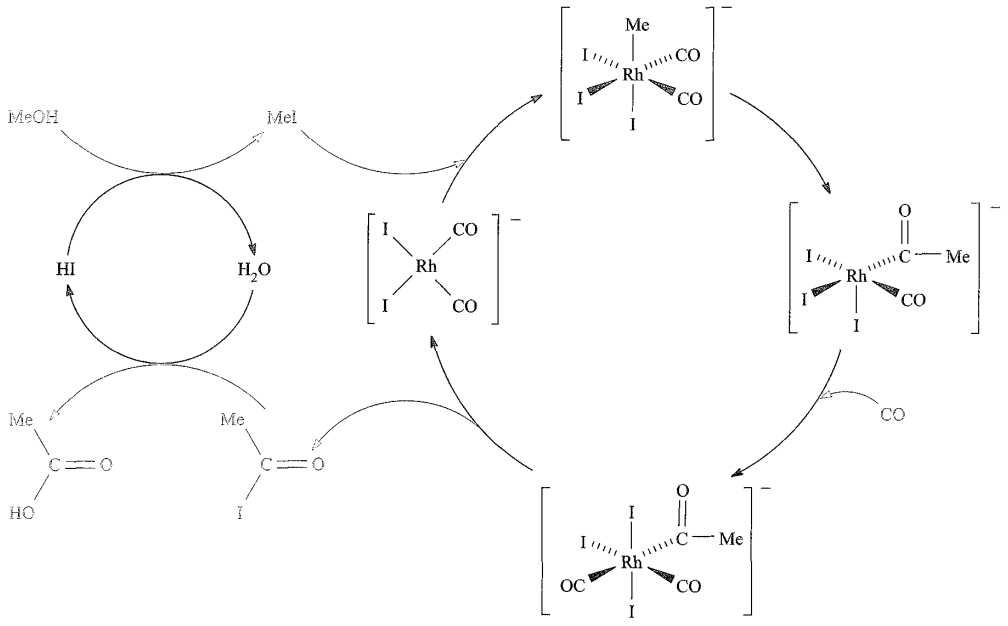


Fig. 26.6 El proceso Monsanto del ácido acético supone dos ciclos catalíticos interrelacionados.

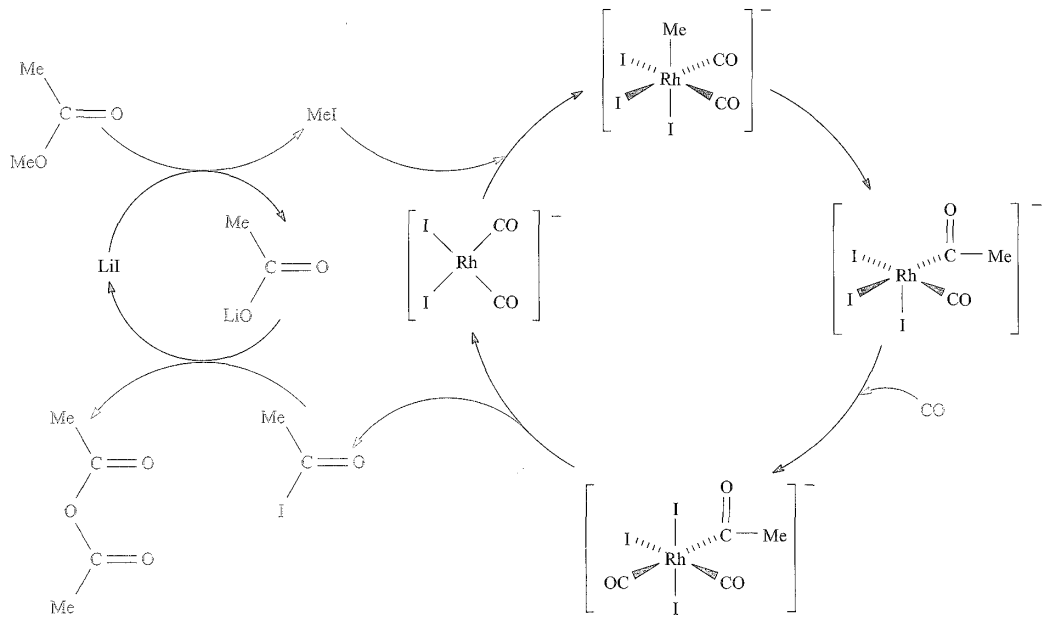


Fig. 26.7 Ciclo catalítico para el proceso Tennessee-Eastman del anhidrido acético.

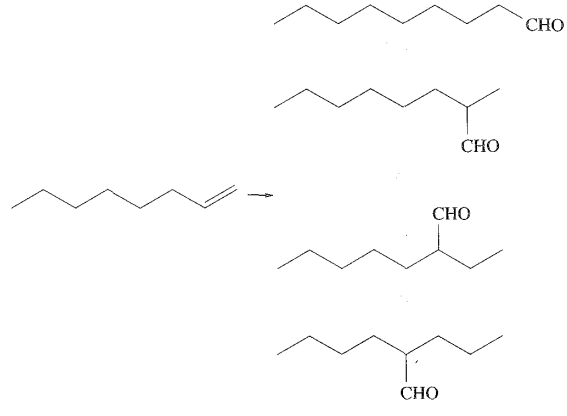
3. En la Figura 26.7, ¿qué etapa es una adición oxidativa? [*Respuesta* consultar la sección del proceso Monsanto y la Sección 23.7]

Hidroformilación (proceso Oxo)

La hidroformilación (o proceso Oxo) es la conversión de alquenos en aldehídos (Reacción 26.17). Está catalizada por complejos carbonilo de cobalto y rodio y se ha explotado como proceso de fabricación desde la Segunda Guerra Mundial.

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow RCH_2CH_2CHO + RCHMeCHO \qquad (26.17)$$

Los primeros catalizadores que se emplearon fueron los de cobalto. En las condiciones de la reacción (370-470 K, 100-400 bar), el $Co_2(CO)_8$ reacciona con H_2 para dar $HCo(CO)_4$ y este último se representa normalmente en los ciclos catalíticos como el precursor de la especie insaturada por coordinación (es decir, activa) $HCo(CO)_3$. Como muestra la Ecuación 26.17, la hidroformilación puede generar una mezcla de aldehídos lineal y ramificado y el ciclo catalítico de la Figura 26.8 explica ambos productos. Todas las etapas (excepto la liberación final del aldehído) son reversibles. Para interpretar el ciclo catalítico, empezaremos por $HCo(CO)_3$, en la parte superior de la Figura 26.8. La adición del alqueno es la primera etapa, a la que siguen la adición de CO y la consiguiente migración de H y formación de un grupo alquilo con enlace σ. En este punto, el ciclo se divide en dos rutas según el átomo de C involucrado en la formación del enlace Co–C. Las dos rutas se muestran como el ciclo interior y exterior de la Figura 26.8. En cada uno de ellos, la etapa siguiente es la migración de alquilo seguida de la adición oxidativa de H_2 y la transferencia de un átomo de H al grupo alquilo para dar la eliminación del aldehído. El ciclo interior elimina un aldehído lineal mientras que el exterior produce un isómero ramificado. Dos importantes complicaciones del proceso son la hidrogenación de los aldehídos a alcoholes y la isomerización del alqueno (que también está catalizada por $HCo(CO)_3$). El primero de estos problemas (*véase*) puede controlarse utilizando una relación H_2 : CO mayor de 1 : 1 (por ejemplo, 1.5 : 1). El problema de la isomerización (regioselectividad) puede tratarse utilizando otros catalizadores (*véase* a continuación) o puede transformarse en una ventaja preparando a propósito mezclas de isómeros para separarlos en una etapa posterior. El Esquema 26.18 ilustra la distribución de productos formados cuando el 1-octeno experimenta la hidroformilación a 423 K, 200 bar y con una relación H_2:CO de 1:1.



(26.18)

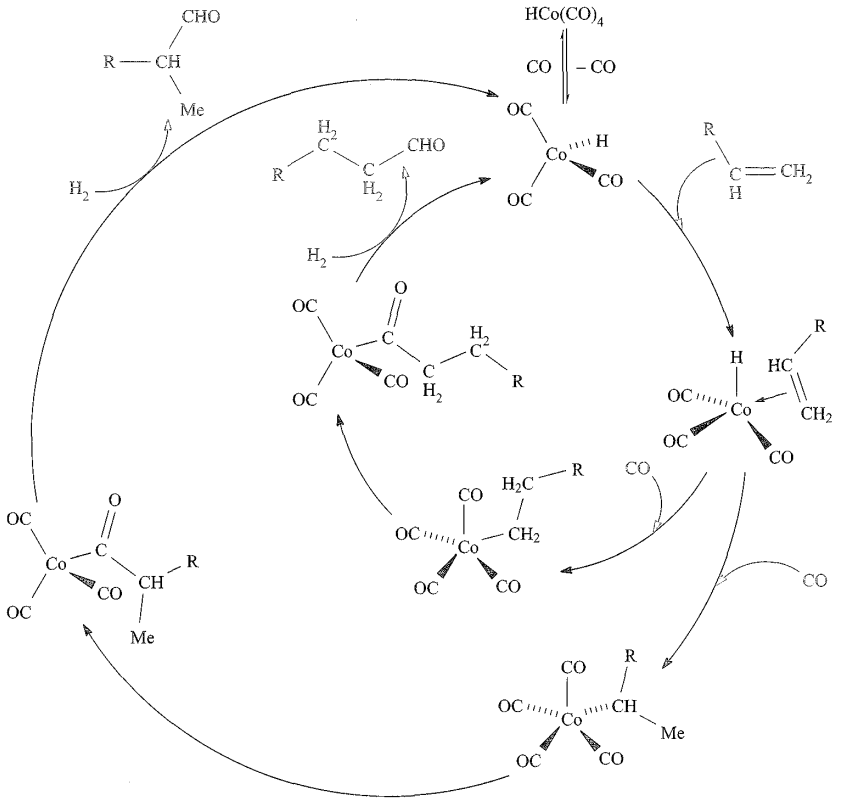


Fig. 26.8 Ciclos catalíticos competitivos en la hidroformilación de alquenos para dar aldehídos lineales (ciclo interior) y ramificados (ciclo exterior).

De la misma manera que vimos que la velocidad de hidrogenación estaba dificultada por alquenos con impedimento estérico (Tabla 26.1), también la velocidad de hidroformilación se ve afectada por limitaciones estéricas, como se pone de manifiesto en los datos de la Tabla 26.4.

Otros catalizadores de hidroformilación utilizados industrialmente son $HCo(CO)_3(PBu_3)$ (que, como $HCo(CO)_4$ debe perder CO para convertirse en insaturado por coordinación) y $HRh(CO)(PPh_3)_3$ (que pierde PPh_3 para dar $HRh(CO)(PPh_3)_2$, catalíticamente activo). Los datos de la Tabla 26.5 comparan las condiciones operativas y la selectividad de estos catalizadores con las de $HCo(CO)_4$. El catalizador de Rh(I) es especialmente selectivo para la formación de aldehídos y, en determinadas condiciones, la relación $n:i$ es de hasta 20:1. Un exceso de PPh_3 impide la Reacción 26.19 que ocurre en presencia de CO; los productos son también catalizadores de hidroformilación pero les falta la selectividad del $HRh(CO)(PPh_3)_2$. El complejo fosfina precursor, $HRh(PPh_3)_3$, es inactivo para la hidroformilación y aunque $RhCl(PPh_3)_3$ es activo, el Cl^- actúa como inhibidor.

$$\left.\begin{aligned} HRh(CO)(PPh_3)_2 + CO &\rightleftharpoons HRh(CO)_2(PPh_3) + PPh_3 \\ HRh(CO)_2(PPh_3) + CO &\rightleftharpoons HRh(CO)_3 + PPh_3 \end{aligned}\right\} \quad (26.19)$$

Ejercicios de autoevaluación

1. Interpretar los datos de la Ecuación 26.18 de forma que den una relación $n:i$ para la reacción. [*Respuesta* $\approx 1.9:1$]

2. Dibujar un ciclo catalítico para la conversión de 1-penteno en hexanal utilizando $HCo(CO)_4$ como precursor del catalizador. [*Respuesta véase* el ciclo interior de la Figura 26.8 sustituyendo Co por Rh]

Tabla 26.4 Constantes de velocidad para la hidroformilación de alquenos seleccionados a 383 K en presencia de la especie catalítica activa $HCo(CO)_3$.

Alqueno	$k / \times 10^{-5}\ s^{-1}$
1-hexeno	110
2-hexeno	30
Ciclohexeno	10
1-octeno	109
2-octeno	31
2-metil-2-penteno	8

Tabla 26.5 Comparación de las condiciones operativas y la selectividad de tres catalizadores de hidroformilación comerciales.

	$HCo(CO)_4$	$HCo(CO)_3(PBu_3)$	$HRh(CO)(PPh_3)_3$
Temperatura / K	410-450	450	360-390
Presión / bar	250-300	50-100	30
Regioselectividad $n:i$ radio (*véase*)	$\approx 3:1$	$\approx 9:1$	$>10:1$
Quimioselectividad (el aldehido predomina sobre el alcohol)	Alta	Baja	Alta

Oligomerización de alquenos

En el proceso Shell de olefinas superiores (SHOP) se utiliza un catalizador de níquel para la oligomerización del etileno. El proceso está diseñado para que sea flexible de tal manera que la distribución de productos satisfaga las demandas del consumidor. El proceso es complejo pero la Figura 26.9 proporciona un ciclo catalítico simplificado e indica la forma en la que, probablemente, funciona el catalizador de níquel.

26.5 Desarrollo de catalizadores homogéneos

El desarrollo de nuevos catalizadores es un tema de investigación importante y en esta sección vamos a introducir brevemente algunas áreas de interés actual.

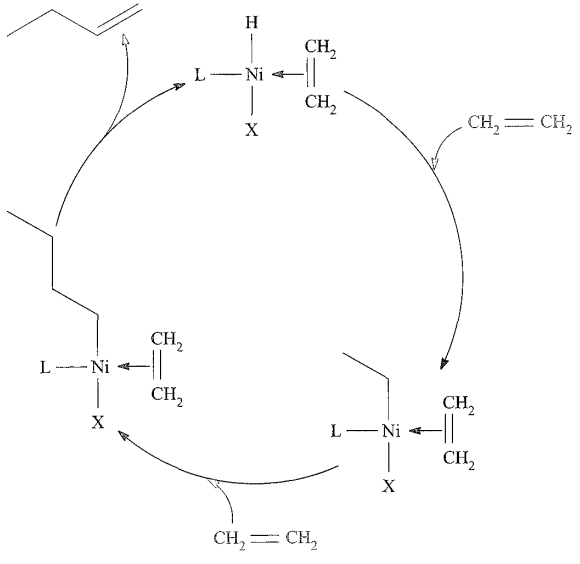
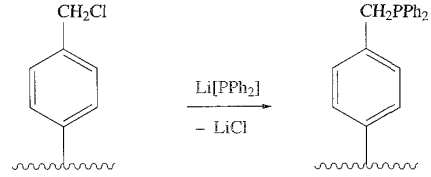


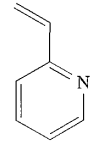
Fig. 26.9 Ciclo catalítico simplificado que ilustra la oligomerización del etileno utilizando un catalizador de níquel; L = fosfina, X = grupo electronegativo.

Catalizadores con soporte polimérico

La unión de catalizadores metálicos homogéneos a soportes poliméricos retiene las ventajas de condiciones operativas suaves y de selectividad que se encuentran normalmente en los catalizadores homogéneos convencionales, a la vez que se propone vencer las dificultades de la separación del catalizador. Entre los tipos de soporte están los polímeros con un elevado grado de entrecruzamiento y gran superficie, además de los polímeros microporosos (bajo grado de entrecruzamiento) que se hinchan al colocarlos en disolventes. Un método común para unir el catalizador al polímero consiste en introducir un grupo funcional en el polímero con un ligando que se pueda utilizar para coordinarse, y por tanto enlazarse, con el centro metálico del catalizador. La Ecuación 26.20 da una representación esquemática del uso de un polímero clorado para producir grupos fosfina unidos a la superficie del polímero.

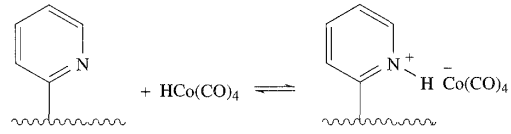


(26.20)



(26.8)

Algunos polímeros, por otra parte, pueden unir el catalizador directamente, por ejemplo poli-2-vinilpiridina (preparado a partir del monómero **26.8**) es adecuado para su aplicación en la obtención de catalizadores de hidroformilación (Ecuación 26.21).



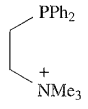
(26.21)

Los catalizadores de hidroformilación pueden prepararse también uniendo los residuos de carbonilo de cobalto o rodio a una superficie con una función de fosfina a través de una sustitución

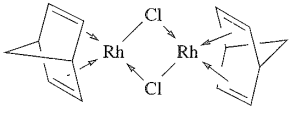
fosfina por carbonilo. La quimio- y regioselectividad observadas para el catalizador homogéneo en soporte son normalmente bastante diferentes a las de sus análogos convencionales.

Aunque se ha progresado mucho en este campo, la filtración del metal en la disolución (que en parte hace fracasar las ventajas obtenidas con respecto a la separación del catalizador) es un problema común.

Catálisis bifásica

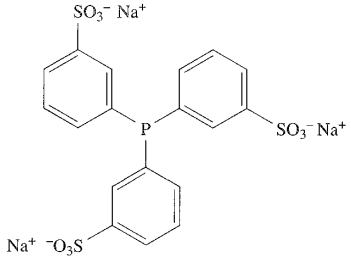


(26.9)

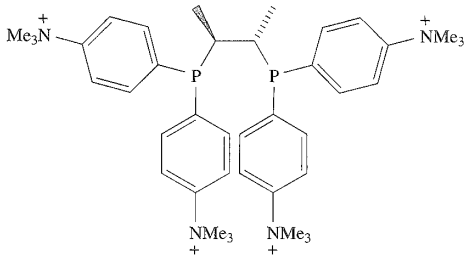


(26.10)

La catálisis bifásica afronta el problema de la separación del catalizador. Una estrategia consiste en utilizar un catalizador soluble en agua. Éste queda retenido en una fase acuosa que es inmiscible con el medio orgánico en el que tiene lugar la reacción. Durante la reacción catalítica se alcanza un contacto íntimo entre las dos disoluciones, después de lo cual se deja que los dos líquidos se depositen y la capa que contiene el catalizador se separa por decantación. Muchos catalizadores homogéneos son hidrófobos y por eso es necesario introducir ligandos que se unan al metal pero que lleven sustituyentes hidrófilos. Entre los ligandos que han tenido éxito está el **26.9**: por ejemplo, la reacción de un exceso de **26.9** con $[Rh_2(nbd)_2(\mu\text{-}Cl)_2]$ (**26.10**) da una especie, probablemente $[RhCl(\mathbf{26.9})_3]^{3+}$, que cataliza la hidroformilación del 1-hexeno a aldehídos (a 40 bar, 360 K) con el 90% de rendimiento y una relación $n:i$ de 4 : 1. Un exceso de ligando en la fase acuosa estabiliza el catalizador y aumenta la relación $n:i$ hasta $\approx 10:1$. Se ha realizado una gran cantidad de trabajo con el ligando dador *P* **26.11** que puede introducirse en una variedad de complejos organometálicos por sustitución de carbonilo o alqueno. Por ejemplo, el complejo soluble en agua $HRh(CO)(\mathbf{26.11})_3$ es un precursor del catalizador para la hidroformilación; la conversión de 1-hexeno en heptanal transcurre con un 93% de selectividad para el isómero *n*, selectividad más elevada que la de $HRh(CO)(PPh_3)_3$ en condiciones convencionales de catálisis homogénea. Una serie de hidrogenaciones de alquenos son catalizadas por $RhCl(\mathbf{26.11})_3$ que es especialmente efectivo y selectivo para la hidrogenación del 1-hexeno.



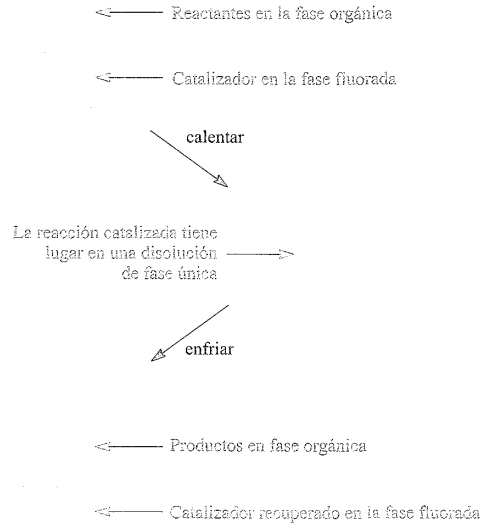
(26.11)



(26.12)

Se ha desarrollado también la hidrogenación asimétrica bifásica utilizando bisfosfinas quirales solubles en agua, tales como **26.12** coordinada con Rh(I). Con $PhCH=C(CO_2H)(NHC(O)Me)$ como sustrato, la hidrogenación tiene lugar con 87% ee y un éxito similar se ha logrado para sistemas relacionados.

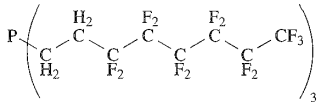
Un segundo enfoque a la catálisis bifásica es la utilización de una fase fluorada (es decir, perfluoroalcano) en lugar de una fase acuosa. Tenemos que hacer de inmediato la distinción entre los perfluoroalcanos superiores C_n utilizados en catálisis bifásica y los CFC de bajo punto de ebullición que han sido suprimidos por el Protocolo de Montreal (*véase*). El fundamento de la catálisis bifásica fluorada se resume en el Esquema 26.22.



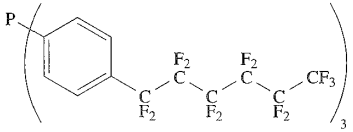
(26.22)

A temperatura ambiente, la mayor parte de los disolventes fluorados son inmiscibles con otros disolventes orgánicos, pero el aumento de la temperatura por lo general hace que los disolventes sean miscibles. Los reactantes están inicialmente disueltos en un disolvente orgánico no fluorado y el catalizador está en la fase fluorada. Elevar la temperatura del sistema crea una fase única en la que tiene lugar la reacción catalizada. Al enfriar, los di-

solventes junto con los productos y el catalizador, se separan. Pueden diseñarse catalizadores con las propiedades de solubilidad adecuadas, incorporando sustituyentes fluorófilos como C_6F_{13} o C_8F_{17}. Por ejemplo, el catalizador de hidroformilación $HRh(CO)(PPh_3)_3$ ha sido adaptado para su uso en medio fluorado utilizando el ligando fosfina **26.13** en lugar de PPh_3. La introducción de sustituyentes fluorados obviamente altera las propiedades electrónicas del ligando. Si el centro metálico del catalizador «siente» este cambio, es probable que sus propiedades catalíticas se vean afectadas. Colocar un espaciador entre el metal y el sustituyente fluorado puede minimizar estos efectos. Así, en el ligando fosfina **26.14** (que es un derivado de PPh_3), el anillo aromático ayuda a proteger el átomo de P de los efectos de los átomos de F electronegativos. Si bien el uso del sistema bifásico permite recuperar y reciclar el catalizador, la filtración del Rh en la fase no fluorada ocurre de hecho después de varios ciclos catalíticos.



(26.13)



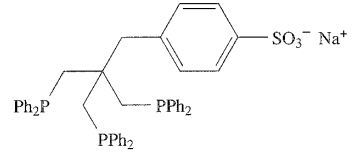
(26.14)

Aunque los catalizadores bifásicos descritos parecen análogos a los estudiados en la Sección 26.4, *no* se deduce que los mecanismos por los que funcionan los catalizadores para una reacción dada sean similares.

Ejercicios de autoevaluación

1. Dar un ejemplo de cómo puede convertirse PPh_3 en un catalizador hidrófilo.

2. El ligando (L):

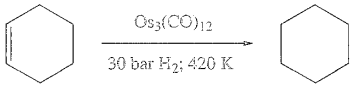


forma el complejo $[Rh(CO)_2L]^+$, que cataliza la hidrogenación del estireno en un sistema agua/heptano. Proponer cómo se coordina L con el centro de Rh. Explicar cómo se llevaría a cabo la reacción catalizada y comentar las ventajas del sistema bifásico frente a utilizar un único disolvente.
[*Respuesta véase* C. Bianchini *et al.* (1995) *Organometallics*, vol. 14, p. 5458]

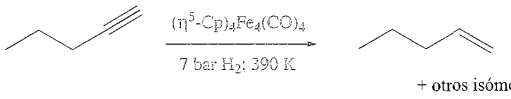
Clusters organometálicos del bloque *d* como catalizadores homogéneos

En los últimos 25 años se ha realizado un gran esfuerzo para investigar el uso de clústers organometálicos del bloque *d* como catalizadores homogéneos y las Ecuaciones 26.23-26.25 dan ejemplos de reacciones catalíticas en pequeña escala. Hay que señalar que en la Reacción 26.23 la inserción del CO es en el enlace O–H; en el proceso Monsanto con el catalizador $[Rh(CO)_2I_2]^-$, la inserción del CO es en el enlace C–OH (Ecuación 26.12).

$$MeOH + CO \xrightarrow[400\ bar,\ 470\ K]{Ru_3(CO)_{12}} MeOCHO \qquad (26.23)$$



(26.24)



(26.25)

Un avance prometedor en esta área es el uso de clústers *catiónicos*; $[H_4(\eta^6\text{-}C_6H_6)_4Ru_4]^{2+}$ cataliza la reducción de ácido fumárico, la reacción es selectiva para el enlace C=C y deja las unidades de ácido carboxílico intactas (Figura 26.10).

A pesar de la gran cantidad de trabajo realizado en este campo y de la amplia variedad de ejemplos conocidos† en la actualidad, parece que todavía no se han encontrado aplicaciones industriales de los catalizadores clúster que sean viables.

26.6 Catálisis heterogénea: superficies e interacciones con adsorbatos

La mayoría de los procesos catalíticos industriales implican una *catálisis heterogénea* y la Tabla 26.6 da ejemplos seleccionados. Las condiciones son por lo general duras, con temperatura y presión elevadas. Antes de describir aplicaciones industriales específicas, vamos a introducir la terminología y estudiar las propiedades de las superficies metálicas y las zeolitas que les hacen útiles como catalizadores heterogéneos.

Trataremos principalmente de reacciones de gases sobre catalizadores heterogéneos. Las moléculas de los reactantes se *adsorben* en la superficie del catalizador, experimentan la reacción y los productos son *desorbidos*. La interacción entre las especies adsorbidas y los átomos de la superficie puede ser de dos tipos: fisisorción y quimisorción.

† Para una revisión con muchas referencias en este campo, *véase*: G. Süss-Fink and G. Meister (1993) *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 35, p. 41 – «Clusters de metales de transición en catálisis homogénea».

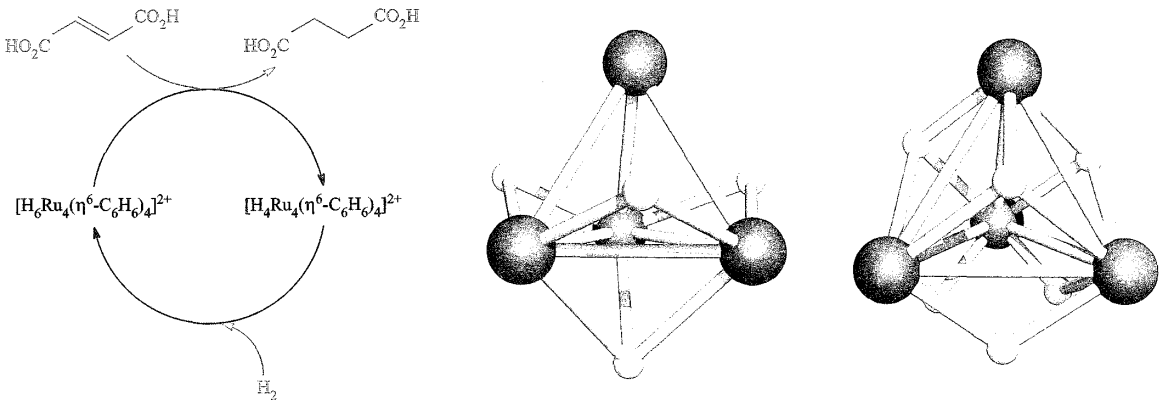


Fig. 26.10 (a) Ciclo catalítico para la hidrogenación del ácido fumárico con $[H_4(\eta^6\text{-}C_6H_6)_4Ru_4]^{2+}$; (b) núcleo de H_4Ru_4 del $[H_4(\eta^6\text{-}C_6H_6)_4Ru_4]^{2+}$ y (c) núcleo de H_6Ru_4 del $[H_6(\eta^6\text{-}C_6H_6)_4Ru_4]^{2+}$, ambos determinados por difracción de rayos X [G. Meister *et al.* (1994) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 3215]. Código de colores en (b) y (c): Ru, rojo; H, blanco.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS Y TEÓRICOS

Cuadro 26.2 Algunas técnicas experimentales utilizadas en la ciencia de superficies

En gran parte de este libro se ha tratado del estudio de especies solubles que son sometidas a técnicas en disolución, como la espectroscopía RMN y electrónica, o con datos estructurales obtenidos a partir de estudios de difracción de rayos X o de neutrones de *monocristales* o estudios de difracción de electrones de gases. La investigación de superficies sólidas requiere técnicas especializadas, muchas de las cuales son de desarrollo relativamente reciente. A continuación se da una selección de ejemplos.

Acrónimo	Técnica	Aplicación y descripción de la técnica
AES	Espectroscopía electrónica Auger	Estudio de composición de superficies
EXAFS	Estructura fina de absorción de rayos X extendida	Estimación de distancias internucleares alrededor de un átomo central
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	Estudio de especies adsorbidas
HREELS	Espectroscopía de alta resolución por pérdida de energía de electrones	Estudio de especies adsorbidas
LEED	Difracción de electrones de baja energía	Estudio de rasgos estructurales de la superficie y de las especies adsorbidas
SIMS	Espectrometría de masas de iones secundarios	Estudio de composición de superficies
STM	Microscopia de barrido por efecto túnel	Obtención de imágenes de una superficie y de las especies adsorbidas a nivel atómico
XANES	Espectroscopía de absorción de rayos X en cantos de absorción	Estudio de estados de oxidación de átomos de la superficie
XRD	Difracción de rayos X	Investigación de fases y tamaño de partícula
XPS (ESCA)	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (espectroscopía electrónica para el análisis químico)	Estudio de composición de superficies y estados de oxidación de átomos de la superficie

Para más detalles sobre técnicas del estado sólido, *véase*:

J. Evans (1997) *Chemical Society Reviews*, vol. 26, p. 11 – «Iluminación de los catalizadores metálicos».

S. S. Perry and G. A. Somorjai (1994) «Superficies» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 7, p. 4064.

G. A. Somorjai (1994) *Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York.

A. R. West (1999) *Basic Solid State Chemistry*, 2nd edn, Wiley, Chichester.

Tabla 26.6 Ejemplos de procesos industriales que utilizan catalizadores heterogéneos.

Proceso de fabricación industrial	Sistema catalizador
Síntesis del NH_3 (proceso Haber)‡	Fe sobre SiO_2 y soporte de Al_2O_3
Reacción de desplazamiento del gas de agua*	Ni, óxidos de hierro
Craqueo catalítico de destilados pesados del petróleo	Zeolitas (*véase*)
Reformado catalítico de hidrocarburos para mejorar el índice de octano**	Pt, Pt–Ir y otros metales del grupo del Pt en soporte de alúmina ácida
Metanación ($CO \rightarrow CO_2 \rightarrow CH_4$)	Ni en soporte
Epoxidación del etileno	Ag en soporte
Fabricación del HNO_3 (proceso Haber-Bosch)***	Mallas de Pt–Rh

‡ *Véase* .
* *Véase* .
** El índice de octano aumenta al aumentar la relación de hidrocarburos ramificados o aromáticos a hidrocarburos de cadena lineal. La escala 0-100 del índice de octano asigna 0 al *n*-heptano y 100 al 2,2,4-trimetilpentano.
*** *Véase* .

La *fisisorción* supone débiles interacciones de van der Waals entre la superficie y el adsorbato. La *quimisorción* supone la formación de enlaces químicos entre los átomos de la superficie y la especie adsorbida.

El proceso de adsorción activa las moléculas, bien por ruptura de enlaces o por debilitación de los mismos. La disociación de una molécula diatómica como H_2 sobre la superficie de un metal se representa esquemáticamente en la Ecuación 26.26; la formación del enlace no tiene que ser con un único átomo metálico como veremos posteriormente. Los enlaces en moléculas, por ejemplo C–H, N–H, se activan análogamente.

(26.26)

El equilibrio entre las energías de enlace involucradas es un factor que determina si un metal en particular va a facilitar la fisión del enlace en el adsorbato, o no. Sin embargo, si los enlaces metal-adsorbato son especialmente fuertes, se hace menos favorable energéticamente que la especie adsorbida deje la superficie y esto bloquea los lugares de adsorción, reduciendo así la actividad catalítica.

La adsorción de CO sobre superficies metálicas ha sido investigada a fondo. Pueden establecerse analogías entre las interacciones del CO con los átomos metálicos en una superficie y las de los complejos organometálicos (*véase*), es decir, son posibles modos de unión terminales o puente y puede utilizarse la espectroscopía IR para estudiar el CO adsorbido. Al interaccionar con un átomo metálico de la superficie, el enlace C–O se debilita de manera muy parecida a la descrita en la Figura 23.1. La extensión del debilitamiento depende no solo del modo de interacción con la superficie sino también de la cobertura de la superficie. En los estudios de adsorción del CO sobre una superficie de Pd(111)† se ve que la entalpía de adsorción del CO se hace menos negativa cuando hay más superficie cubierta con moléculas adsorbidas. Se observa una disminución repentina en la cantidad de calor liberado por mol de adsorbato cuando la superficie está semiocupada por una *monocapa*; en este punto es necesaria una considerable reorganización de las moléculas adsorbidas para acomodar todavía más. Los cambios en el modo de unión de las moléculas de CO a la superficie alteran la fuerza del enlace C–O y la extensión en la cual la molécula es activada.

Los diagramas de las redes metálicas hcp, fcc o bcc tal como se mostraban en la Figura 5.2 implican superficies metálicas «planas». En la práctica, una superficie contiene imperfecciones como las ilustradas en la Figura 26.11. Los *defectos* en una superficie metálica son muy importantes para la actividad catalítica y su presencia aumenta la velocidad de catálisis. En una red con empaquetamiento compacto, las secciones de superficie «plana» contienen triángulos M_3 (**26.15**), mientras que un escalón posee una línea de «mariposas» M_4 (*véase*), una de las cuales se destaca en la estructura **26.16**. Ambas pueden acomodar especies adsorbidas en lugares que pueden ser imita-

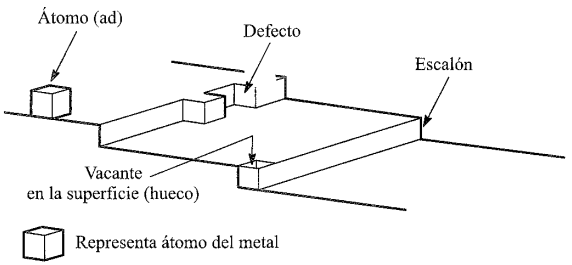
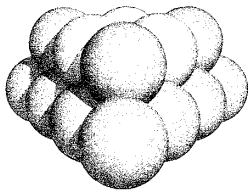


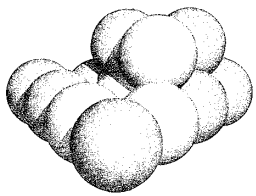
Fig. 26.11 Representación esquemática de los rasgos típicos de una superficie metálica. [Basada en una figura de *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (1994), R. B. King (ed.), vol. 3, p. 1359, John Wiley & Sons: Chichester.]

† Las notaciones (111), (110), (101). son los índices de Miller y definen los planos cristalinos en la red metálica.

dos por clústers metálicos discretos; esto ha conducido a la *analogía de superficie clúster* (*véase*).



(26.15)



(26.16)

El diseño de catalizadores metálicos ha de tener en cuenta no solo la superficie disponible sino también el hecho de que los metales del grupo del platino (*véase*) catalíticamente activos son escasos y caros. Se puede presentar también el problema de que la exposición prolongada a la superficie del metal puede conducir a reacciones laterales. En muchos catalizadores comerciales, entre ellos los convertidores catalíticos para automóviles, pequeñas partículas metálicas (por ejemplo, 1600 pm de diámetro) están dispersadas en un soporte como γ-alúmina (*alúmina activada*, *véase*) que tiene un área de superficie grande. Utilizar un soporte de este tipo significa que hay un elevado porcentaje de átomos metálicos disponible para la catálisis. En algunos casos, el propio soporte puede modificar de manera beneficiosa las propiedades del catalizador; por ejemplo, en el reformado de hidrocarburos (Tabla 26.6), metal y soporte funcionan juntos:

- el metal del grupo del platino cataliza la conversión de un alcano en alqueno;
- la isomerización del alqueno es facilitada por la superficie de alúmina ácida;
- el metal del grupo del platino cataliza la conversión del alqueno isomerizado en un alcano que está más ramificado que el hidrocarburo de partida.

Además de desempeñar un papel como soportes para metales, la sílice y la alúmina se utilizan directamente como catalizadores heterogéneos. Una aplicación fundamental es en el craqueo catalítico de los destilados pesados del petróleo; el polvo muy fino de sílice γ-alúmina posee un área de superficie enorme, ≈ 900 $m^2\ g^{-1}$. Un área de superficie grande es una propiedad clave de los catalizadores de zeolita (*véase*), cuya selectividad puede ajustarse variando el tamaño, la forma y la acidez de Brønsted de sus cavidades y canales; estudiaremos estas propiedades con más detenimiento en la Sección 26.7.

26.7 Catálisis heterogénea: aplicaciones comerciales

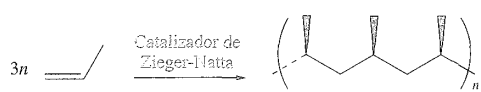
En esta sección se describen aplicaciones comerciales seleccionadas de los catalizadores heterogéneos. Los ejemplos se han elegido para ilustrar una variedad de tipos de catalizador, así como el desarrollo de convertidores catalíticos para automóviles.

Polimerización de alquenos: catálisis de Ziegler-Natta

La polimerización de alquenos para dar polímeros estereoregulares por catálisis heterogénea de Ziegler-Natta (*véanse también* y) es de una enorme importancia en la industria de polímeros. Los catalizadores de primera generación se preparaban por reacción de $TiCl_4$ con Et_3Al para precipitar β-$TiCl_3 \cdot xAlCl_3$ que se convertía en γ-$TiCl_3$. Aunque este último catalizaba la producción de polipropileno isotáctico, su selectividad y eficacia requerían una importante mejora.[†] Un cambio en el método de preparación del catalizador generó la forma δ del $TiCl_3$ que es estereoselectiva por debajo de 373 K. El cocatalizador, Et_2AlCl, en estos sistemas es esencial y su papel es alquilar los átomos de Ti en la superficie del catalizador. En los catalizadores de tercera generación (utilizados desde la década de 1980), el $TiCl_4$ está en un soporte de $MgCl_2$ que contiene un dador de electrones tal como un diéster; puede utilizarse Et_3Al para la alquilación. La polimerización de alquenos está catalizada en lugares con defectos en la red cristalina y el *mecanismo Cossee-Arlman* mostrado en la Figura 26.12 es el camino aceptado para el proceso catalítico. En la Figura 26.12, la unidad $TiCl_5$ mostrada como punto de partida representa un *lugar de la superficie* que tiene un átomo de Cl en la superficie y una posición de coordinación vacante que hace que el centro de Ti sea insaturado por coordinación. En la primera etapa, el átomo de Cl en la superficie es sustituido por un grupo etilo y resulta crucial que el grupo alquilo sea *cis* a la posición vacante de la red. A continuación tiene lugar la coordinación del alqueno seguida de la migración de alquilo (*véanse* y) y la repetición de estas dos últimas etapas da como resultado el crecimiento del polímero. En la polimerización del propileno, la formación estereoselectiva de polipropileno isotáctico se cree que está controlada por la estructura de la superficie del catalizador que impone restricciones a las posibles orientaciones del alqueno coordinado en relación con el grupo alquilo unido al metal.

Ejercicio de autoevaluación

La polimerización del propileno por el proceso Ziegler-Natta puede resumirse de la manera siguiente.



Comentar el tipo de polímero producido y la necesidad de selectividad para esta forma de polipropileno.

[†] En el polipropileno *isotáctico*, los grupos metilo están todos al mismo lado de la cadena de carbonos; las cadenas de polímero se empaquetan eficazmente para dar un material cristalino. El polipropileno isotáctico tiene un mayor valor comercial que el polímero blando y elástico *atáctico*, en el cual los grupos Me están dispuestos al azar. También tiene importancia comercial el polipropileno *sindiotáctico*, en el cual los grupos Me están dispuestos regularmente a cada lado del esqueleto carbonado.

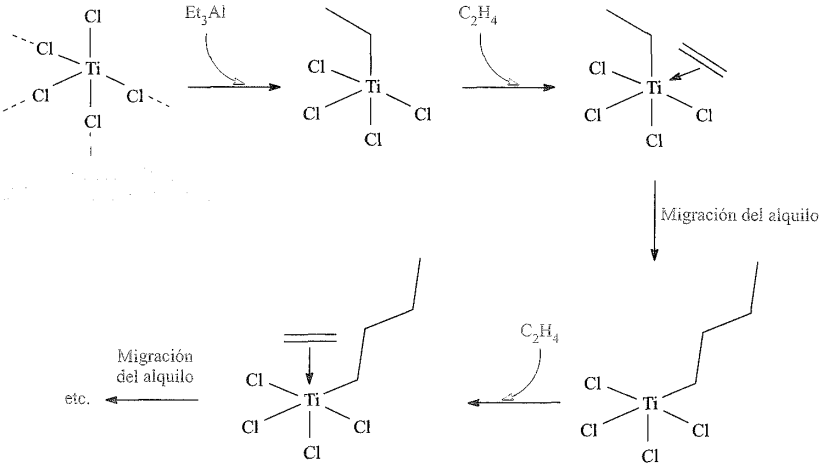
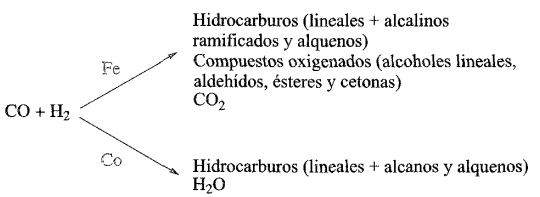


Fig. 26.12 Representación esquemática de la polimerización de alquenos en la superficie de un catalizador de Ziegler-Natta; la posición de coordinación vacante debe ser *cis* al grupo alquilo coordinado.

Crecimiento de la cadena carbonada de Fischer-Tropsch

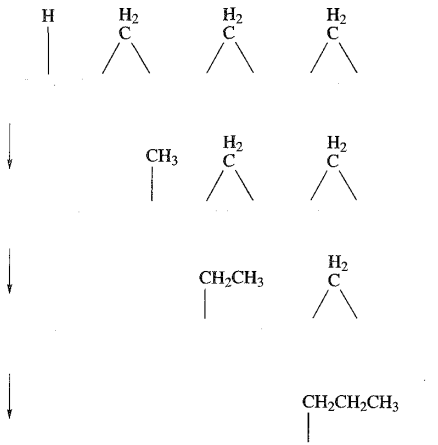
El Esquema 26.27 resume la reacción de Fischer-Tropsch (FT), es decir, la conversión del gas de síntesis (*véase*) en hidrocarburos. Puede utilizarse una variedad de catalizadores (por ejemplo, Ru, Ni, Fe, Co) pero en la actualidad se prefieren Fe y Co.



(26.27)

Si el petróleo es barato y fácilmente disponible, el proceso FT no es comercialmente viable y en la década de 1960 muchas plantas industriales cerraron. En Sudáfrica, el *proceso Sasol* sigue utilizando H_2 y CO como materia prima. Los cambios en la disponibilidad de las reservas de crudo afectan al punto de vista de la industria en relación con sus materias primas y el interés en la investigación de la reacción FT continúa siendo grande.

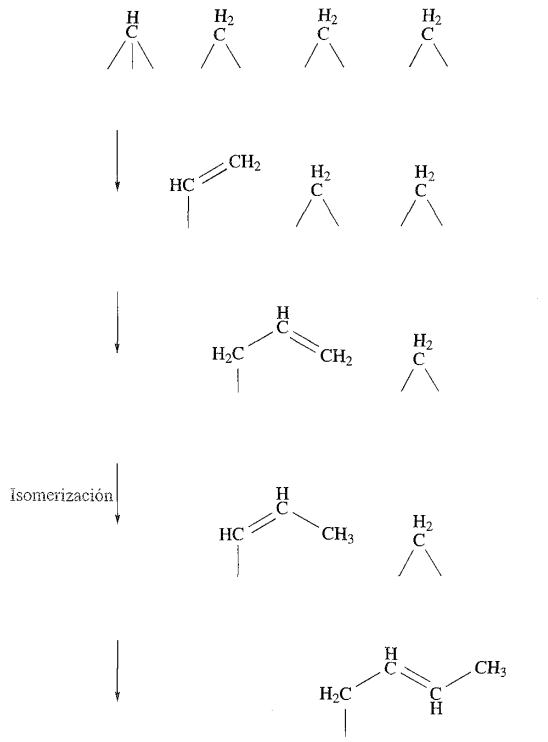
La distribución de productos, incluyendo la longitud de la cadena carbonada, de una reacción FT puede ser controlada mediante la elección del catalizador, el diseño del reactor y las condiciones de reacción; la adición de promotores como las sales de metales del grupo 1 o 2 (por ejemplo, K_2CO_3) afecta a la selectividad del catalizador. El mecanismo exacto a través del cual transcurre la reacción FT no se conoce y se han llevado a cabo muchos estudios con modelos utilizando clústers metálicos discretos (*véase*). El mecanismo original propuesto por Fischer y Tropsch implicaba la adsorción de CO, ruptura del enlace C–O para dar un carburo en la superficie y la hidrogenación para producir grupos CH_2 que después polimerizaban. Se han presentado diferentes mecanismos y se ha debatido la intervención de un grupo CH_3 unido a la superficie. Cualquier mecanismo (o serie de rutas) debe explicar la formación de carburo en la superficie, grafito y CH_4 y la distribución de los productos orgánicos mostrados en el Esquema 26.27. La opinión actual es partidaria de la disociación de CO en la superficie del catalizador para dar C en la superficie y O y, en presencia de átomos de H adsorbidos (Ecuación 26.26), la formación de unidades CH y CH_2 en la superficie y la liberación de H_2O. Si la disociación de CO y la consiguiente formación de grupos CH_x es eficaz (como lo es sobre Fe), la acumulación de unidades CH_x conduce a la reacción entre ellas y al crecimiento de cadenas carbonadas. Los tipos de procesos que podrían imaginarse en la superficie del metal se representan en el Esquema 26.28. La reacción de la cadena alquílica unida a la superficie liberaría un alcano; si experimenta una β-eliminación, se libera un alqueno.



(26.28)

También se ha propuesto que intervienen especies vinílicas en el crecimiento de cadena FT y que a la combinación de unidades CH y CH_2 enlazadas a la superficie para dar $CH{=}CH_2$ puede seguirle la incorporación sucesiva de unidades CH_2 que alterna con la isomerización de alqueno, como se muestra en el Esque-

ma 26.29. El resultado es la liberación de un alqueno terminal si la reacción del adsorbato es con H en lugar de CH_2.



(26.29)

Proceso Haber

La Figura 26.13 pone de manifiesto la escala enorme a la que se lleva a cabo la producción industrial de NH_3 y su crecimiento en la última parte del siglo 20. En la Ecuación 14.19 y la discusión que la acompaña, se describió la fabricación del NH_3 utilizando un catalizador heterogéneo. Ahora nos centraremos en el mecanismo de la reacción y el rendimiento del catalizador.

Sin catalizador, la reacción entre N_2 y H_2 solo ocurre lentamente porque la barrera de activación para la disociación de N_2 y H_2 en fase gas es muy elevada. En presencia de un catalizador adecuado, como el Fe, la disociación de N_2 y H_2 para dar átomos adsorbidos es sencilla ya que la energía liberada en la formación de los enlaces M–N y M–H compensa con creces la energía requerida para la fisión de N≡N y H–H. Los adsorbatos se combinan entonces fácilmente para formar NH_3 que es desorbido de la superficie. La etapa determinante de la velocidad es la adsorción disociativa del N_2 (Ecuación 26.30); la notación «(ad)» se refiere a un átomo adsorbido.

$$N_2(g) \longrightarrow N(ad)\ N(ad) \qquad (26.20)$$

El dihidrógeno es adsorbido análogamente (Ecuación 26.26) y la reacción de superficie continúa como se muestra en el Esquema 26.31, siendo finalmente liberado el NH_3 gaseoso; las barreras de activación para cada etapa son relativamente bajas.

$$\begin{aligned} &N(ad)\ H(ad) \longrightarrow NH(ad)\\ &NH(ad)\ H(ad) \longrightarrow NH_2(ad)\\ &NH_2(ad)\ H(ad) \longrightarrow NH_3(ad)\\ &NH_3(ad) \searrow NH_3(g) \end{aligned} \qquad (26.31)$$

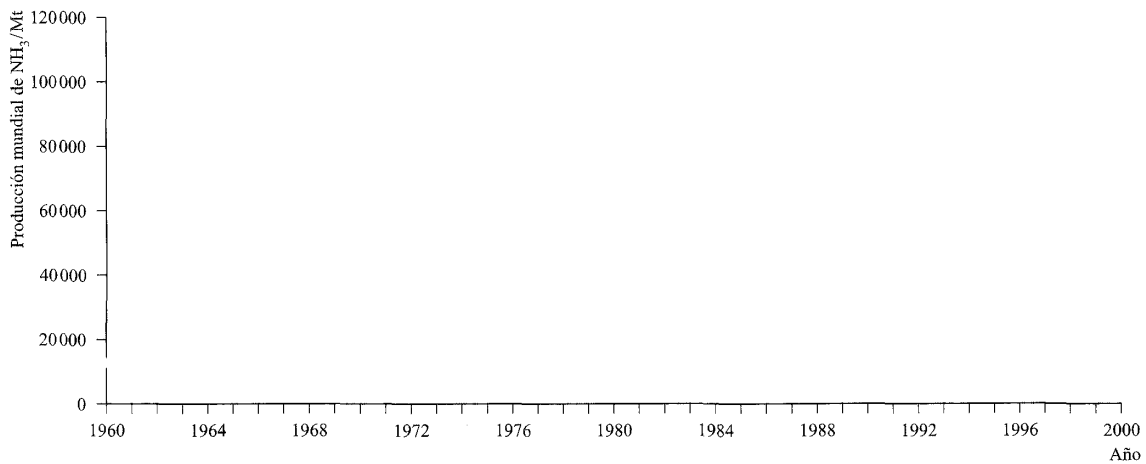


Fig. 26.13 Producción mundial de NH_3 entre 1960 y 2000. [Datos: US Geological Survey.]

Otros metales diferentes al Fe catalizan la reacción entre N_2 y H_2, pero la velocidad de formación del NH_3 depende del metal. Se observan velocidades elevadas para Fe, Ru y Os. Como la etapa determinante de la velocidad es la quimisorción del N_2, una energía de activación elevada para esta etapa, como se observa para los últimos metales del bloque *d*, hace que se ralentice la formación global de NH_3. Con los primeros metales del bloque *d*, como Mo y Re, la quimisorción del N_2 es eficiente pero la interacción M–N es lo suficientemente fuerte para favorecer la retención de los átomos adsorbidos; esto bloquea posiciones en la superficie e inhibe la reacción posterior. El catalizador utilizado industrialmente es α-Fe activo que se produce por reducción de Fe_3O_4 mezclado con K_2O (un *promotor electrónico* que mejora la actividad catalítica), SiO_2 y Al_2O_3 (*promotores estructurales* que estabilizan la estructura del catalizador). La magnetita de elevada pureza (a menudo, sintética) y los promotores del catalizador se funden eléctricamente y después se enfrían; esta etapa distribuye los promotores homogéneamente en el catalizador. A continuación el catalizador se muele hasta un tamaño de grano óptimo. Son esenciales materiales de elevada pureza porque algunas impurezas envenenan el catalizador. El dihidrógeno para el proceso Haber se produce como gas de síntesis ( ) y contaminantes como H_2O, CO, CO_2 y O_2 son *venenos temporales del catalizador*. La reducción del catalizador del proceso Haber restablece su actividad, pero una sobreexposición del catalizador a compuestos que contienen oxígeno disminuye la eficacia del catalizador de forma irreversible; un contenido de 5 ppm de CO en el suministro de H_2 (*véanse* y) disminuye la actividad del catalizador en ≈5% al año. El rendimiento del catalizador depende de manera crítica de la temperatura de trabajo en el convertidor de NH_3, siendo el intervalo óptimo de 770-790 K.

Ejercicios de autoevaluación

1. Escribir ecuaciones que muestren cómo se prepara el H_2 para su utilización en el proceso Haber.
[Respuesta véase Esquema 9.11*]*

2. La actividad catalítica de diferentes metales con respecto a la reacción de N_2 y H_2 para dar NH_3 varía en el orden $Pt < Ni < Rh \approx Re < Mo < Fe < Ru \approx Os$. ¿Qué factores contribuyen a esta tendencia?
[Respuesta véase texto en esta sección*]*

3. La Figura 26.13 muestra que la fabricación industrial del NH_3 se lleva a cabo en una escala enorme y que la producción ha aumentado de manera espectacular en los últimos 40 años. Analizar esa estadística. *[Respuesta véase* Cuadro 14.3*]*

Producción de SO_3 en el proceso de contacto

La producción de ácido sulfúrico, amoniaco y roca fosfórica (*véase*) encabeza la industria química inorgánica y la mineral en EEUU. La oxidación de SO_2 a SO_3 (Ecuación 26.32) es la primera etapa en el proceso de contacto y en la Sección 15.8 vimos cómo depende el rendimiento de SO_3 de la temperatura y presión. A temperatura ordinaria, la reacción es demasiado lenta para que sea comercialmente viable, mientras que a temperaturas muy elevadas el Equilibrio 26.32 se desplaza hacia la izquierda, disminuyendo el rendimiento de SO_3.

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 \qquad \Delta H_r^\circ = -96 \text{ kJ por mol de } SO_2 \qquad (26.32)$$

El uso de un catalizador aumenta la velocidad de la Reacción directa 26.32 y son catalizadores activos compuestos de Pt, V(V) y óxidos de hierro. Las plantas modernas de fabricación de SO_3 utilizan un catalizador de V_2O_5 en un portador de SiO_2 (que proporciona un área de superficie grande) con un promotor de K_2SO_4; el sistema catalizador contiene 4-9% en peso de V_2O_5. Se requiere el paso de los reactantes a través de una serie de lechos del catalizador para obtener una conversión eficaz de SO_2 en SO_3 y la temperatura óptima de trabajo es 690-720 K. Como la oxidación del SO_2 es exotérmica y las temperaturas >890 degradan el catalizador, la mezcla $SO_2/SO_3/O_2$ debe enfriarse entre la salida de un lecho de catalizador y la entrada en el siguiente. Aunque el sistema $V_2O_5/SiO_2/K_2SO_4$ se introduce como un catalizador sólido, la temperatura de trabajo es tal que la oxidación del SO_2 ocurre en estado fundido en la superficie del portador de sílice. El mecanismo de reacción y los intermedios no han sido establecidos pero el papel del catalizador de vanadio(V) puede representarse por el Esquema 26.33.

$$\left.\begin{array}{l} SO_2 + V_2O_5 \rightleftharpoons 2VO_2 + SO_3 \\ \frac{1}{2}O_2 + 2VO_2 \rightarrow V_2O_5 \end{array}\right\} \qquad (26.33)$$

Convertidores catalíticos

La preocupación medioambiental ha aumentado en las últimas décadas (*véase*, por ejemplo,) y la opinión pública conoce bien el uso de los convertidores catalíticos para automóviles. Las emisiones[†] de los tubos de escape que están reguladas comprenden CO, hidrocarburos y NO_x (*véase*). El radical NO es una de las varias especies que actúan como catalizadores para la conversión de O_3 en O_2 y se considera que contribuye a la reducción de la capa de ozono. Aunque los procesos industriales también contribuyen a las emisiones[‡] de NO_x, la combustión de los combustibles para el transporte es la fuente principal (Figura 26.14). Un convertidor catalítico típico tiene ≥90% de eficacia en la reducción de las emisiones y esto satisface la regulación europea actual que exige un 90% de reducción en las emisiones de CO y un 85% de disminución en las de hidrocarburos y NO_x, lo que lleva a una producción combinada de hidrocarburos y NO_x < 0.2 g km^{-1}. La reglamentación más dura de cumplir es la establecida en California (normas SULEV, emisiones de vehículos super ultra bajas).

Un convertidor catalítico consiste en una estructura cerámica en forma de panal recubierta con Al_2O_3 finamente dividido (*membrana*). Se dispersan partículas finas de Pt, Pd y Rh catalíticamente activos en las cavidades de la membrana y la unidad completa está en el interior de una carcasa de acero inoxidable colocada en serie en el tubo de escape del vehículo. Cuando los gases del tubo de escape pasan a través del convertidor a una

[†] Para un informe sobre la situación actual del control de emisiones de los vehículos, *véase*: M. V. Twigg (2003) *Platinum Metals Review*, vol. 47, p. 157.

[‡] Shell y Bayer son dos de las compañías que han introducido procesos para eliminar emisiones industriales de NO_x: *Chemistry & Industry* (1994) p. 415–«Tecnología medioambiental en la industria química».

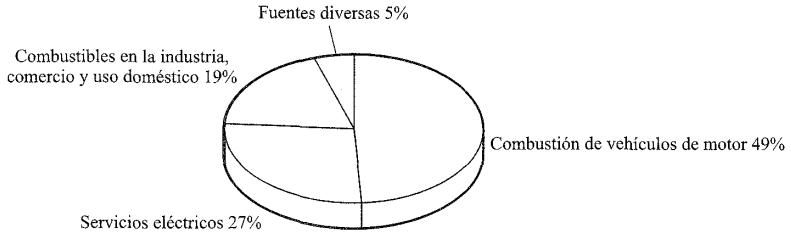


Fig. 26.14 Fuentes de emisiones de NO_x en EEUU. [Datos: Environmental Protection Agency (1998) «NO_x: cómo afectan los óxidos de nitrógeno al modo en que vivimos y respiramos».]

temperatura elevada, tienen lugar las Reacciones redox 26.34-26.38 (C_3H_8 es un hidrocarburo representativo). Según la legislación, los únicos productos de emisión aceptables son CO_2, N_2 y H_2O.

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 \quad (26.34)$$

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O \quad (26.35)$$

$$2NO + 2CO \rightarrow 2CO_2 + N_2 \quad (26.36)$$

$$2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O \quad (26.37)$$

$$C_3H_8 + 10NO \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O + 5N_2 \quad (26.38)$$

Mientras que el CO y los hidrocarburos se oxidan, la destrucción de NO_x supone su reducción. Los convertidores catalíticos modernos tienen un sistema de «tres vías» que promueve tanto la oxidación como la reducción; Pd y Pt catalizan las Reacciones 26.34 y 26.35, mientras que el Rh cataliza las Reacciones 26.36 y 26.37 y el Pt cataliza la Reacción 26.38.

La eficacia del catalizador depende en parte del tamaño de partícula del metal, normalmente 1000-2000 pm de diámetro. Después de un periodo de tiempo, la elevada temperatura necesaria para el funcionamiento de un convertidor catalítico causa el envejecimiento de las partículas de metal con una pérdida de su tamaño óptimo y una disminución de la eficacia del catalizador. El funcionamiento constante a temperatura elevada transforma también el soporte de Al_2O_3 en una fase con una menor área de superficie, reduciendo de nuevo la actividad catalítica. Para contrarrestar la degradación del soporte, se añaden a la alúmina como estabilizadores óxidos metálicos del grupo 2; nuevos materiales para el soporte, tales como una membrana de sílice-alúmina fibrosa resistente a las altas temperaturas desarrollada por Toyota en 1998, con el tiempo pueden reemplazar el Al_2O_3. Los convertidores catalíticos funcionan solo con combustible sin plomo; los aditivos de plomo se unen a la membrana de alúmina desactivando el catalizador.

Para alcanzar la normativa reglamentaria sobre emisiones, es crucial controlar la relación aire:combustible que llega al convertidor catalítico: la relación óptima es 14.7 : 1. Si la relación aire:combustible sobrepasa 14.7 : 1, el O_2 extra compite con el NO por el H_2 y el rendimiento de la Reacción 26.37 disminuye. Si la relación es menor de 14.7 : 1, los agentes oxidantes son escasos y CO, H_2 y los hidrocarburos compiten entre sí por el NO y el O_2. La relación aire:combustible se sigue con un sensor fijado en el tubo de escape; el sensor mide los niveles de O_2 y envía una señal electrónica al sistema de inyección de combustible o al carburador para ajustar la relación aire : combustible cuando sea necesario. El diseño de convertidores catalíticos incluye también un sistema CeO_2/Ce_2O_3 para almacenar el oxígeno. En los periodos de «escasez» de funcionamiento del vehículo, el O_2 puede ser «almacenado» por la Reacción 26.39; en periodos «ricos» cuando se necesita oxígeno extra para la oxidación de hidrocarburos y CO, el CeO_2 se reduce (Ecuación 26.40).

$$2Ce_2O_3 + O_2 \rightarrow 4CeO_2 \quad (26.39)$$

$$2CeO_2 + CO \rightarrow Ce_2O_3 + CO_2 \quad (26.40)$$

Un convertidor catalítico no puede funcionar inmediatamente después del «arranque en frío» de un motor; a su temperatura de «apagado» (normalmente 620 K), el catalizador opera al 50% de eficacia pero durante los 90-120 s de conducción, las emisiones no están controladas. Se han desarrollado varios métodos para contrarrestar este problema, por ejemplo la calefacción eléctrica del catalizador utilizando energía de la batería del vehículo.

El avance en los convertidores catalíticos ha incluido recientemente el uso de zeolitas, por ejemplo Cu-ZSM-5 (un sistema ZSM-5 modificado con cobre) pero en la actualidad y a pesar de algunas ventajas tales como bajas temperaturas de apagado, los catalizadores basados en zeolitas no han demostrado tener la duración suficiente para que su uso en convertidores catalíticos sea viable comercialmente.

Zeolitas como catalizadores para transformaciones orgánicas: usos de ZSM-5

Para una introducción a las zeolitas, *véase* y la discusión que la acompaña. Se conocen muchas zeolitas naturales y sintéticas y es la presencia de cavidades y/o canales bien definidos, cuyas dimensiones son comparables a las de moléculas pequeñas, lo que hace que tengan un valor inapreciable como catalizadores y tamices moleculares. Las zeolitas son «benignas» con el medio ambiente y el desarrollo de procesos industriales en los cuales pueden sustituir catalizadores ácidos menos «aceptables» es ventajoso. En esta sección, nos centraremos en las aplicaciones catalíticas de zeolitas sintéticas tales como ZSM-5 (tipo de estructura código MFI, Figura 26.15); esta última es rica en silicio con una composición $Na_n[Al_nSi_{96-n}O_{192}] \cdot \approx 16H_2O$ ($n < 27$).† En el esqueleto de aluminosilicato de ZSM-5 hay un sistema de canales interconectados; puede verse un conjunto en la Figura 26.15, pero los canales se representan con frecuencia en forma de la estructura **26.17**. Cada canal tiene una sección

† Pueden verse y manipularse estructuras de zeolitas en la página web: http://www.iza-structure.org/databases/

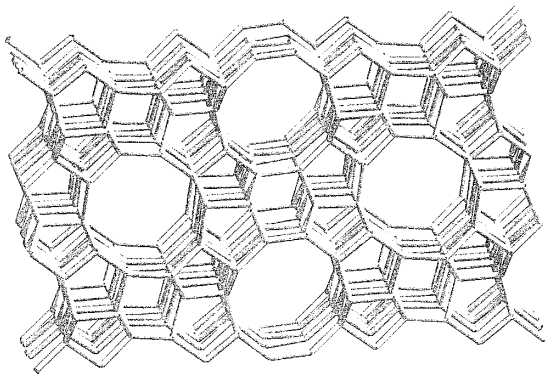
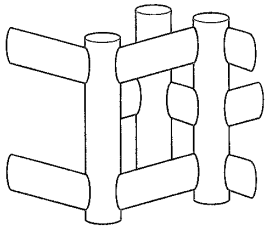


Fig. 26.15 Parte del esqueleto de aluminosilicato de la zeolita sintética ZSM-5 (tipo de estructura MFI).

elíptica (53 × 56 pm y 51 × 55 pm) y el *tamaño de poro efectivo* es comparable al *diámetro molecular cinético* de una molécula como 2-metilpropano o benceno lo que conduce a las propiedades *selectivas de forma* de los catalizadores de zeolita. El tamaño efectivo de poro es diferente al determinado por métodos cristalográficos porque tiene en cuenta la flexibilidad del esqueleto de la zeolita en función de la temperatura; análogamente, el diámetro molecular cinético considera el movimiento molecular de las especies que entran en los canales o cavidades de la zeolita.



(26.17)

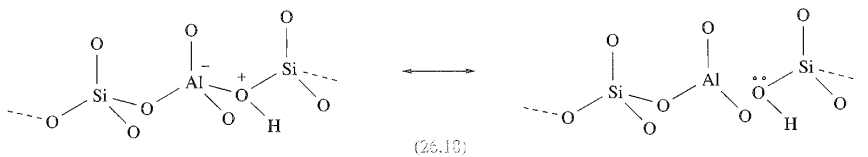
La elevada actividad catalítica de las zeolitas tiene su origen en la acidez de Brønsted de las posiciones de Al, representadas en el par de resonancia 26.18; la relación Si : Al afecta al número de dichas posiciones y a la acidez de la zeolita.

Los catalizadores de zeolita son importantes en el craqueo catalítico de los destilados pesados del petróleo. Su elevada selectividad y velocidad de reacción junto con un efecto coque reducido son las pincipales ventajas sobre la actividad de los catalizadores de alúmina/sílice a los que han sustituido las zeolitas. Se eligen normalmente zeolitas ultraestables Y (USY) para el craqueo catalítico porque su uso conduce a un aumento del índice de octano de la gasolina (combustibles de motor). Es esencial que el catalizador sea lo suficientemente fuerte para resistir las condiciones del proceso de craqueo; ambas, USY y ZSM-5 (utilizada como cocatalizador por sus propiedades selectivas de forma), cumplen este requisito. La selectividad de forma de ZSM-5 es también crucial para su actividad como catalizador en la conversión de metanol en combustibles hidrocarburo; el crecimiento de las cadenas carbonadas está limitado por el tamaño de los canales de la zeolita y por tanto da una distribución selectiva de los productos hidrocarburo. El proceso MTG (metanol a gasolina) ha funcionado a escala industrial en Nueva Zelanda desde 1985, utilizando las reservas de gas natural que pueden convertirse en MeOH y, posteriormente, en combustibles de motor. Sin embargo la viabilidad comercial del proceso depende de los precios actuales del crudo. Avances recientes han demostrado que las zeolitas son efectivas en la catálisis de la conversión directa del gas de síntesis en combustibles de motor. El proceso MTO (metanol a olefinas) convierte el MeOH en alquenos C_2-C_4 y está catalizado también por ZSM-5. El desarrollo de un catalizador ZSM-5 modificado con galio (Ga-ZSM-5) ha proporcionado un catalizador eficaz para la producción de compuestos aromáticos a partir de mezclas de alcanos C_3 y C_4 (normalmente catalogados como LPG).

Las zeolitas están sustituyendo los catalizadores ácidos en varios procesos de fabricación. Uno de los más importantes es la alquilación de compuestos aromáticos; el proceso Mobil- Badger para la producción de C_6H_5Et a partir de C_6H_6 y C_2H_4 proporciona el precursor para la fabricación del estireno (y de ahí, el poliestireno). La isomerización de 1,3- a 1,4-dimetilbenceno (xilenos) también se cataliza en la superficie ácida de ZSM-5 y es de suponer que la forma y el tamaño de los canales desempeñan un papel importante en la selectividad observada.

26.8 Catálisis heterogénea: modelos de clúster organometálico

Uno de los estímulos para la investigación sobre clústers organometálicos es la de servir de modelos para los procesos catalizados en superficies metálicas, tales como la reacción de Fischer-Tropsch. La *analogía de superficie clúster* supone que los clústers organometálicos discretos que contienen átomos metálicos del bloque *d* son modelos realistas para el metal en cantidad. En muchos clústers pequeños, la disposición de los átomos metálicos imita las unidades de disposiciones de empaquetamiento



(26.18)

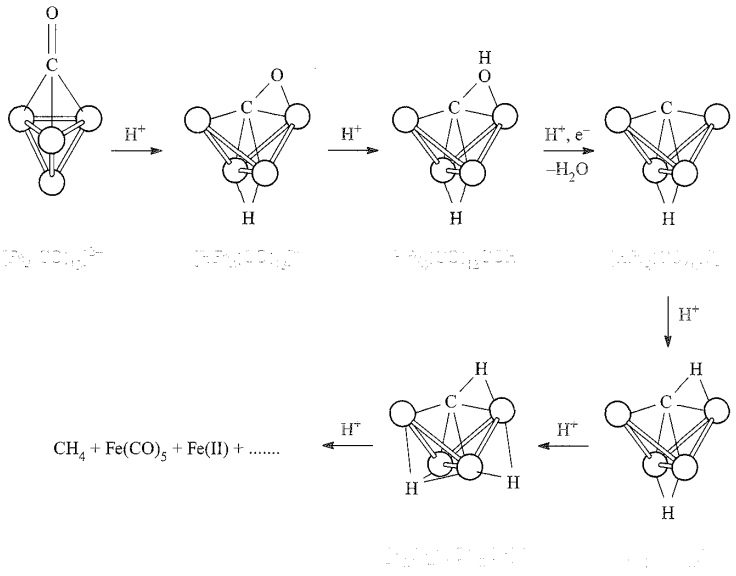
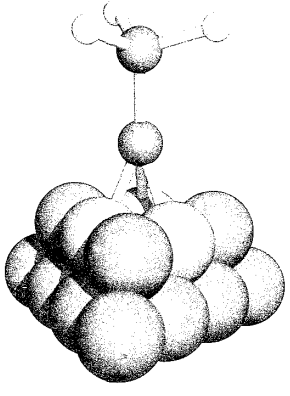


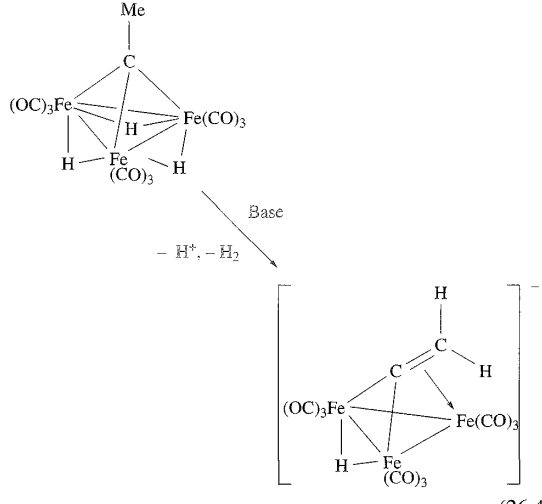
Fig. 26.16 Conversión inducida por protón de un ligando CO unido a un clúster en CH_4: un modelo clúster para la hidrogenación catalizada de CO en una superficie de Fe. Cada esfera verde representa una unidad $Fe(CO)_3$.

compacto, por ejemplo el triángulo M_3 y la mariposa M_4 en las estructuras **26.15** y **26.16**. El éxito de los estudios de modelización ha sido limitado, pero un resultado bien comprobado y muy citado es el que se muestra en la Figura 26.16.†



(26.19)

Los estudios con modelos implican transformaciones de fragmentos orgánicos que se proponen como intermedios de superficie, pero no necesariamente tratan de una secuencia completa, como ocurre en la Figura 26.16. Por ejemplo, se proponen unidades etilidino soportadas por el metal (**26.19**) como intermedios en la hidrogenación de etileno catalizada por Rh o Pt y ha habido un gran interés en la química de clústers M_3 como $H_3Fe_3(CO)_9CR$, $H_3Ru_3(CO)_9CR$ y $Co_3(CO)_9CR$ que contienen etilidino u otras unidades alquilidino. En presencia de una base, -- experimenta una desprotonación reversible y pérdida de H_2 (Ecuación 26.41), proporcionando quizás un modelo para la transformación de un fragmento orgánico en la superficie de un metal.



(26.41)

† Para más detalles, *véase* M. A. Drezdon, K. H. Whitmire, A. A. Bhattacharyya, W.-L. Hsu, C. C. Nagel, S. G. Shore and D. F. Shriver (1982) *Journal of the American Chemical Society*, vol. 104, p. 5630 – «Reducción inducida por protón de CO a CH_4 en carbonilos metálicos homonucleares y heteronucleares».

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ❑ catalizador
- ❑ precursor del catalizador
- ❑ autocatalítico
- ❑ catalizador homogéneo
- ❑ catalizador heterogéneo
- ❑ ciclo catalítico
- ❑ número de rotación catalítico
- ❑ frecuencia de rotación catalítica
- ❑ metátesis de alquenos
- ❑ catalizador de Grubbs
- ❑ catenando
- ❑ catenado
- ❑ insaturado por coordinación
- ❑ hidrogenación asimétrica
- ❑ proquiral
- ❑ exceso enantiomérico
- ❑ hidroformilación
- ❑ quimioselectividad y regioselectividad (con respecto a la hidroformilación)
- ❑ catálisis bifásica
- ❑ fisisorción
- ❑ quimisorción
- ❑ adsorbato
- ❑ catálisis Ziegler-Natta
- ❑ reacción de Fischer-Tropsch
- ❑ convertidor catalítico
- ❑ zeolita

Bibliografía adicional

Textos generales

B. Cornils and W. A. Hermann (eds) (1996) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim (2 volumes) – El primer volumen cubre los procesos catalíticos utilizados en la industria; el segundo volumen trata de avances recientes y procesos especializados.

F. A. Cotton, G. Wilkinson, M. Bochmann and C. Murillo (1999) *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th edn, Wiley Interscience, New York – El Capítulo 22 da una descripción completa de la catálisis homogénea en reacciones orgánicas de compuestos metálicos del bloque *d*.

R. J. Farrauto and C. H. Bartholomew (1997) *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Kluwer, Dordrecht – Proporciona una descripción detallada de la catálisis y sus aplicaciones industriales.

G. W. Parshall and S. D. Ittel (1992) *Homogeneous Catalysis*, 2nd edn, Wiley, New York – Da un excelente tratamiento de las aplicaciones de la catálisis homogénea en la industria.

Catálisis homogénea

D. Forster and T. W. Dekleva (1986) *Journal of Chemical Education*, vol. 63, p. 204 – «Catálisis de la carbonilación de alcoholes a ácidos carboxílicos»: un examen detallado del proceso Monsanto.

A. Fürstner (2000) *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 39, p. 3012 – «Metátesis de olefinas y más allá»: una revisión que considera el diseño del catalizador y su aplicación en la metátesis de alquenos.

F. H. Jardine (1994) «Hidrogenación e isomerización de alquenos» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 3, p. 1471.

P. W. Jolly (1982) «Oligomerización de alquenos catalizada por níquel y reacciones relacionadas» en *Comprehensive Organometallic Chemistry*, eds G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel, Pergamon, Oxford, vol. 8, p. 615.

H. B. Kagan (1982) «Síntesis asimétrica utilizando catalizadores organometálicos» en *Comprehensive Organometallic Chemistry*, eds G. Wilkinson F. G. A. Stone and E. W. Abel, Pergamon, Oxford, vol. 8, p. 463.

S. W. Polichnowski (1986) *Journal of Chemical Education*, vol. 63, p. 204 – «Catálisis de la carbonilación de alcoholes a ácidos carboxílicos»: una explicación de la elucidación del mecanismo del proceso Tennessee-Eastman.

G. G. Stanley (1994) «Proceso de carbonilación por catálisis homogénea» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 2, p. 575 – Una perspectiva con muchas referencias que incluye la hidroformilación y los procesos Monsanto y Tennessee-Eastman.

I. Tkatchenko (1982) en *Comprehensive Organometallic Chemistry*, eds G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel, Pergamon, Oxford, vol. 8, p. 101 – Una explicación detallada de la hidroformilación (con diagramas de flujo de la planta industrial) y procesos relacionados.

T. M. Trnka and R. H. Grubbs (2001) *Accounts of Chemical Research*, vol. 34, p. 18 – «Desarrollo de catalizadores para metátesis de olefinas $L_2X_2Ru{=}CHR$: un caso con éxito en organometálicos»: un examen detallado del catalizador de Grubbs realizado por su descubridor.

Catálisis heterogénea

A. Dyer (1994) «Zeolites», en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 8, p. 4363 – Revisión de las estructuras, propiedades y aplicaciones de las zeolitas.

F. H. Ribeiro and G. A. Somorjai (1994) «Catálisis heterogénea con metales» en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, Chichester, vol. 3, p. 1359 – Introducción general a los conceptos y el diseño de catalizadores.

Procesos industriales

J. Hagen (1999) *Industrial Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim – Trata de la catálisis homogénea y heterogénea incluyendo producción del catalizador, ensayo y desarrollo.

Ullman's Encyclopedia of Industrial Inorganic Chemicals and Products (1998) Wiley-VCH, Weinheim – Seis volúmenes con explicaciones detalladas de los procesos industriales en los que intervienen compuestos inorgánicos.

R. Schlögl (2003) *Angewante Chemie International Edition*, vol. 42, p. 2004 – «Síntesis catalítica del amoniaco – ¿la historia interminable?».

R. I. Wijngaarden and K. R. Westerterp (1998) *Industrial Catalysts*, Wiley-VCH, Weinheim – Un libro que se centra en los aspectos prácticos de la aplicación de los catalizadores en la industria.

Catálisis bifásica

L. P. Barthel-Rosa and J. A. Gladysz (1999) *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 190-192, p. 587 – «Química en medio fluorado: una guía del usuario de las consideraciones prácticas en la aplicación de catalizadores y reactivos fluorados».

B. Cornils and W. A. Hermann (eds) (1998) *Aqueous-phase Organometallic Catalysis: Concepts and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim – Descripción actualizada.

A. P. Dobbs and M. R. Kimberley (2002) *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 118, p. 3 – «Química en fase fluorada: una tecnología industrial nueva».

N. Pinault and D. W. Bruce (2003) *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 241, p. 1 – «Catálisis homogénea basada en fosfinas solubles en agua».

D. M. Roundhill (1995) *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 38, p. 155 – «Química de los metales de transición y catálisis homogénea en disolución acuosa».

E. de Wolf, G. van Koten and B.-J. Deelman (1999) *Chemical Society Reviews*, vol. 28, p. 37 – «Técnicas de separación en fase fluorada para catálisis».

Catalizadores con soporte polimérico

B. Clapham, T. S. Reger and K. D. Janda (2001) *Tetrahedron*, vol. 57, p. 4637 – «Catálisis con soporte polimérico en la química orgánica de síntesis».

Problemas

26.1 (a) Analizar el ciclo catalítico mostrado en la Figura 26.17 identificando los tipos de reacción que tienen lugar. (b) ¿Por qué funciona mejor este proceso para grupos R′ = vinilo, bencilo o arilo?

26.2 La isomerización de alquenos está catalizada por $HCo(CO)_3$ y la Figura 26.18 muestra el ciclo catalítico relevante. (a) $HCo(CO)_4$ es un precursor del catalizador; explicar qué significa eso. (b) Dar una descripción más completa de lo que ocurre en cada etapa mostrada en la Figura 26.18.

26.3 Esbozar los procesos catalíticos que intervienen en la fabricación del ácido acético (proceso Monsanto) y anhidrido acético (proceso Tennessee-Eastman).

26.4 (a) De los siguientes alquenos, decir cuáles son proquirales: PhHC=CHPh, PhMeC=CHPh, H_2C=CHPh, H_2C=C(CO_2H)(NHC(O)Me). (b) Si una hidrogenación asimétrica transcurre con un 85% ee favoreciendo el enantiómero *R*, ¿cuál es el porcentaje de cada enantiómero formado?

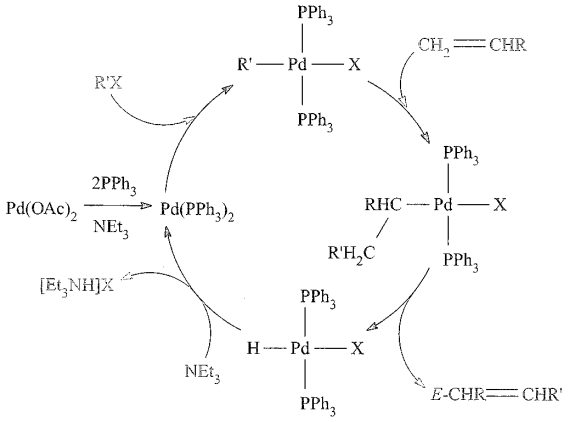


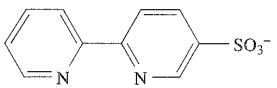
Fig. 26.17 Ciclo catalítico para el Problema 26.1.

26.5 (a) Suponiendo alguna similitud entre el mecanismo de hidroformilación utilizando $HCo(CO)_4$ y $HRh(CO)(PPh_3)_3$ como catalizadores, proponer un mecanismo para la conversión de $RCH{=}CH_2$ en RCH_2CH_2CHO y explicar qué ocurre en cada etapa. (b) «La regioselectividad de la hidroformilación de $RCH{=}CH_2$ catalizada por $HRh(CO)(PPh_3)_3$ disminuye al aumentar la temperatura». Explicar el significado de dicha afirmación.

26.6 La hidroformilación de 2-penteno utilizando $Co_2(CO)_8$ como catalizador da lugar a tres aldehídos en una proporción 35 : 12 : 5. Mostrar cómo se originan estos productos y proponer cuál se forma en mayor y cuál en menor cantidad.

26.7 En la reacción catalizada de $RCH{=}CH_2$ con H_2, el precursor del catalizador es $HRh(CO)(PPh_3)_3$. Se propone que la primera etapa del mecanismo es la adición del alqueno al catalizador activo, *trans*-$HRh(CO)(PPh_3)_2$. Sugerir cómo podría transcurrir la reacción y construir un ciclo catalítico adecuado.

26.8 (a) El ligando **26.9** se utiliza en la catálisis bifásica. El espectro IR de $Fe(CO)_4(PPh_3)$ muestra absorciones fuertes a 2049, 1975 y 1935 cm^{-1}, mientras que el de $[Fe(CO)_4(\mathbf{26.9})]^+$ presenta bandas a 2054, 1983 y 1945 cm^{-1}. ¿Qué puede deducirse de esos datos? (b) ¿Cuáles de los siguientes complejos $[X][Ru(\mathbf{26.20})_3]$ en los cuales $X^+ = Na^+$, $[^nBu_4N]^+$ o $[Ph_4P]^+$ podrían ser candidatos adecuados para probarlos en la catálisis bifásica utilizando un medio acuoso para el catalizador?



(26.20)

26.9 Discutir brevemente el uso de la catálisis homogénea en procesos seleccionados de fabricación industrial.

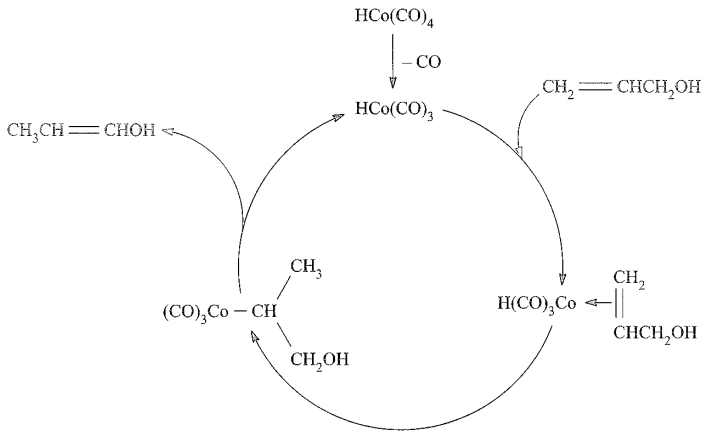


Fig. 26.18 Ciclo catalítico para el Problema 26.2.

26.10 Para la hidrocianación del 1,3-butadieno:

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \xrightarrow{HCN} NC(CH_2)_4CN$$

(una etapa en la fabricación del nailon-6,6), el precursor del catalizador es NiL_4 donde L = $P(OR)_3$. Considerar solo la adición del primer equivalente de HCN. (a) Algunos valores de K para:

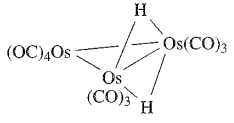
$$NiL_4 \rightleftharpoons NiL_3 + L$$

son 6×10^{-10} para R = 4-MeC_6H_4, 3×10^{-5} para R = ^{i}Pr y 4×10^{-2} para R = 2-MeC_6H_4. Comentar la tendencia de los valores y la relevancia de estos datos para el proceso catalítico. (b) Las tres primeras etapas del ciclo catalítico propuesto son adición de HCN al catalizador activo, pérdida de L y adición de 1,3-butadieno con la consiguiente migración de H. Dibujar esta parte del ciclo catalítico. (c) Proponer la siguiente etapa del ciclo y analizar posibles complicaciones.

26.11 El $H_2Os_3(CO)_{10}$ (26.21) cataliza la isomerización de alquenos:

$$RCH_2CH{=}CH_2 \rightarrow E\text{-}RCH{=}CHMe + Z\text{-}RCH{=}CHMe$$

(a) Por determinación del recuento de electrones de valencia del clúster para $H_2Os_3(CO)_{10}$ deducir qué es lo que hace de este clúster un catalizador efectivo. (b) Proponer un ciclo catalítico que explique la formación de los productos mostrados.



(26.21)

26.12 Describir brevemente por qué una superficie limpia de níquel (estructura fcc) no debe considerarse que está formada por una disposición de átomos de empaquetamiento compacto perfecta. Indicar las disposiciones de átomos que un adsorbato podría encontrar en la superficie y sugerir posibles modos de unión para el CO.

26.13 (a) ¿Qué ventajas tiene utilizar Rh en soporte de γ-Al_2O_3 como catalizador en lugar del metal en cantidad? (b) En un convertidor catalítico ¿por qué se utiliza una combinación de metales del grupo del platino?

26.14 La reacción directa en la Ecuación 26.32 es exotérmica. ¿Qué efecto tiene (a) aumentar la presión y (b) aumentar la temperatura en el rendimiento de SO_3? (c) Si se trata de optimizar tanto el rendimiento como la velocidad de formación de SO_3, ¿con qué problema se encuentra el proceso de Contacto y cómo se supera?

26.15 (a) Explicar cómo transcurre la reacción gaseosa entre N_2 y H_2 en presencia de un catalizador heterogéneo y establecer por qué se necesita un catalizador para la producción comercial de NH_3. (b) Sugerir por qué V y Pt no son buenos catalizadores para la reacción entre N_2 y H_2 y dar una posible razón de por qué no se utiliza comercialmente el Os (aunque es un buen catalizador).

26.16 (a) Resumir los rasgos estructurales de importancia en un catalizador Ziegler-Natta formado por $TiCl_4$ en soporte de $MgCl_2$. (b) ¿Qué papel desempeñan los compuestos de etilaluminio que se añaden al catalizador? (c) Explicar cómo facilita un catalizador Ziegler-Natta la conversión del etileno en un oligómero representativo.

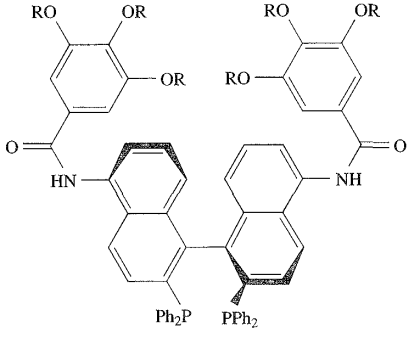
26.17 Discutir brevemente el uso de la catálisis heterogénea en una selección de procesos de fabricación industriales.

26.18 Comentar cada uno de los siguientes hechos:
(a) La zeolita 5A (tamaño de poro efectivo 430 pm) se utiliza para separar una serie de *n*- e *iso*-alcanos.
(b) La zeolita ZSM-5 cataliza la isomerización de 1,3- a 1,4-$Me_2C_6H_4$ (es decir, *m*- a *p*-xileno) y la conversión de C_6H_6 en EtC_6H_5.

26.19 Resumir el funcionamiento de un convertidor catalítico de tres vías, incluyendo comentarios sobre (a) la adición de óxidos de cerio, (b) la temperatura de apagado, (c) relación óptima aire-combustible y (d) envejecimiento del catalizador.

Problemas generales

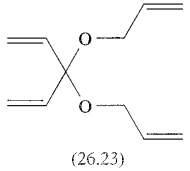
26.20 El ligando **26.22** ha sido diseñado para su uso en catalizadores de Ru para reacciones de hidrogenación en un sistema de disolventes EtOH/hexano. Estos disolventes se separan en dos fases al adicionar una pequeña cantidad de agua. (a) ¿Para qué tipos de hidrogenaciones sería especialmente útil este catalizador? Razonar la respuesta. (b) El ligando **26.22** está relacionado con el BINAP (**26.6**) pero ha sido funcionalizado. Proponer una razón para esta funcionalización.



(26.22)

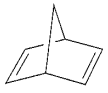
26.21 (a) Un método propuesto para la eliminación de NO de las emisiones de vehículos de motor es la reducción catalítica utilizando NH_3 como reductor. Teniendo en cuenta las normas sobre emisiones permitidas escribir una ecuación ajustada para la reacción redox y demostrar que los cambios en los estados de oxidación están ajustados.

(b) En presencia del catalizador de Grubbs, el compuesto **26.23** experimenta una metátesis selectiva con cierre de anillo para dar un producto bicíclico **A**. Dibujar la estructura de un catalizador de Grubbs de «primera generación». Proponer la identidad de **A** dando razones para la propuesta. Escribir una ecuación ajustada para la conversión de **26.23** en **A**.



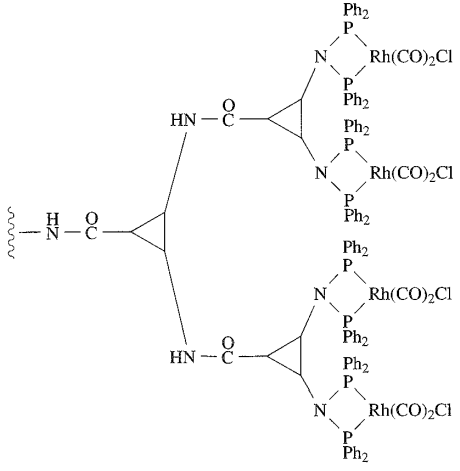
(26.23)

26.22 El catalizador $[Rh(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]^+$ puede prepararse por reacción de $[Rh(nbd)(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]^+$ (nbd = **26.24**) con dos equivalentes de H_2. En disolventes de coordinación $[Rh(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]^+$ en forma de un complejo solvatado $[Rh(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)(solv)_2]^+$, cataliza la hidrogenación de $RCH{=}CH_2$. (a) Dibujar la estructura de $[Rh(nbd)(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]^+$ y sugerir qué ocurre cuando este complejo reacciona con H_2. (b) Dibujar la estructura de $[Rh(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)(solv)_2]^+$ prestando atención al ambiente de coordinación esperado del átomo de Rh. (c) Dado que la primera etapa del mecanismo es la sustitución de una molécula de disolvente por el alqueno, dibujar un ciclo catalítico que explique la conversión de $RCH{=}CH_2$ en RCH_2CH_3. Incluir la estructura para cada complejo intermedio y dar el recuento electrónico en el centro de Rh para cada complejo.



(26.24)

26.23 Actualmente hay mucho interés en las moléculas «dendríticas», es decir, con «brazos ramificados» que salen de un núcleo central. El catalizador dendrítico en soporte **26.25** puede utilizarse en reacciones de hidroformilación y muestra una elevada selectividad para aldehídos ramificados frente a lineales. (a) ¿Es probable que **26.25** sea la especie catalítica activa? Razonar la respuesta. (b) ¿Qué ventajas tiene **26.25** sobre un catalizador de hidroformilación mononuclear tal como $HRh(CO)_2(PPh_3)_2$? (c) Dar un esquema general para la hidroformilación del 1-penteno (ignorando intermedios en el ciclo catalítico) y explicar qué significa «selectividad para aldehídos ramificados frente a lineales».



(26.25)

Capítulo 27

Algunos aspectos de la química en estado sólido

TEMAS

- Defectos de red
- Conductividad eléctrica en sólidos iónicos
- Superconductores
- Deposición química en fase vapor
- Fibras inorgánicas

27.1 Introducción

En la actualidad hay un vivo interés en el desarrollo de nuevos materiales inorgánicos; la química en estado sólido y la de polímeros son áreas de investigación «calientes». Ya nos hemos encontrado con muchos aspectos estructurales del estado sólido y hemos puesto ejemplos de aplicación de materiales en estado sólido, como son las propiedades magnéticas de óxidos metálicos (Capítulos 21 y 22), semiconductores (Capítulo 5) y catalizadores heterogéneos (Capítulo 26). Los siguientes temas han aparecido en el Capítulo 5:

- estructuras de los metales;
- polimorfismo;
- aleaciones;
- teoría de bandas;
- semiconductores;
- redes iónicas tipo;
- energía de red y su aplicación en química inorgánica;
- defectos de Frenkel y Schottky.

A excepción de los defectos de red y de los materiales semiconductores, estos temas no se estudiarán de nuevo aquí. En la Sección 20.8, se introdujeron algunos conceptos sobre magnetismo, entre ellos *ferromagnetismo*, *antiferromagnetismo* y *ferrimagnetismo*; aunque estas propiedades son importantes en la química de materiales, queda fuera del alcance de este libro ir más allá con este tema.

Los temas elegidos para su inclusión en este capítulo reflejan campos de un gran interés y se elaboran siguiendo algunos aspectos que solo se han mencionado brevemente en capítulos anteriores. Al describir la química de los metales del bloque *d* y *f* en los Capítulos 21, 22 y 24, se incluyeron muchos ejemplos de compuestos en estado sólido y ahora vamos a estudiar más a fondo las propiedades de conductividad eléctrica y superconductoras. En diferentes puntos de este libro, se han mencionado los pigmentos de color en materiales cerámicos al describir las aplicaciones de compuestos inorgánicos (principalmente óxidos); en la Sección 27.5 se estudia el color de materiales cerámicos con más detalle. Se describe la *deposición química en fase vapor* (CVD) para la formación de películas delgadas de material y su aplicación en la industria de los semiconductores y, en la última sección, se consideran fibras inorgánicas seleccionadas. A lo largo de todo el capítulo, se hace hincapié en las aplicaciones comerciales para poner de manifiesto el papel que desempeña la química inorgánica en los avances tecnológicos. A diferencia de otros capítulos, las aplicaciones no se destacan específicamente en recuadros.

27.2 Defectos de las redes en estado sólido

La estructura de los sólidos se describe normalmente en términos de estructuras tipo (por ejemplo, NaCl, TiO_2) pero, en realidad, casi ningún cristal presenta una disposición perfecta de átomos o iones ordenados sino que contiene *defectos*.

Los *defectos intrínsecos* tienen lugar en compuestos puros; los *defectos extrínsecos* son el resultado de la adición de dopantes.

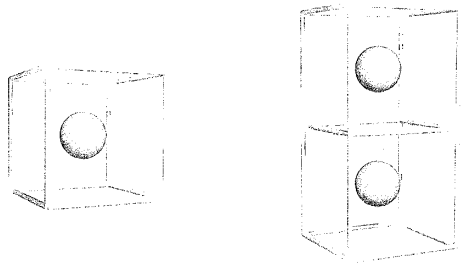
Tipos de defectos: compuestos estequiométricos y no estequiométricos

Los defectos de red introducidos en la Sección 5.17 se deben a *defectos puntuales* en la red cristalina. Un *defecto de Schottky* surge de posiciones vacantes en la red, pero se mantienen la estequiometría y neutralidad eléctrica del compuesto se mantienen. Los defectos que pertenecen a esta categoría son:

- una posición vacante de *átomo* en una red metálica.
- una posición vacante de *catión y* una de *anión* en una red MX (Figura 5.26).
- dos posiciones vacantes de *catión y* una de *anión* en una red M_2X.

En redes iónicas en las que hay una diferencia de tamaño apreciable entre catión y anión (por ejemplo, AgBr), el ion más pequeño puede ocupar una posición libre en la red ideal. Esto es un *defecto de Frenkel* (Figura 5.27) y no afecta a la estequiometría ni a la neutralidad eléctrica del compuesto.

Muchos defectos tienen como resultado que un compuesto sea *no estequiométrico*. Dichos defectos tienen lugar con frecuencia en sólidos cristalinos de compuestos metálicos del bloque *d* cuando el metal presenta estados de oxidación variables. Los óxidos y sulfuros metálicos son especialmente propensos a defectos no estequiométricos y esto conduce a menudo a cambios espectaculares en las propiedades físicas incluso con niveles bajos de imperfección del cristal. Por ejemplo, el tratamiento de TiO_2 con H_2 a 770-970 K tiene como resultado una deficiencia en O tal que la estequiometría es $TiO_{1.993}$. El cambio de TiO_2 a $TiO_{1.993}$ provoca una disminución de la resistividad eléctrica en más de cinco órdenes de magnitud. Algunos óxidos metálicos cristalinos son extraordinariamente difíciles de preparar en forma estequiométrica. Por ejemplo, TiO (*véase* final de la Sección 21.5) existe como un compuesto no estequiométrico en el rango $TiO_{0.82}$-$TiO_{1.23}$; FeO es siempre deficiente en Fe y se formula como $Fe_{1-x}O$ ($0.04 < x < 0.11$); se encuentra de esta forma en la naturaleza en meteoritos y con el basalto oceánico. Así, en $Fe_{1-x}O$ hay algunos iones Fe^{3+} para contrarrestar lo que de otra forma sería un desequilibrio de carga provocado por las vacantes de Fe^{2+}. Los centros de Fe^{3+} suelen ocupar posiciones intersticiales entre vacantes dando clústers bien definidos como **27.1** y **27.2**; los clústers pueden describirse como zonas de una red tipo Fe_3O_4.



Fe^{3+} mostrado en verde; las vacantes son las esferas transparentes

(27.1) (27.2)

Los óxidos metálicos que tienen una estructura de CaF_2 están expuestos a diferentes defectos no estequiométricos. El óxido de uranio(IV) tiene una estequiometría UO_{2+x}, es decir, tiene una *estructura con exceso de aniones* en la cual el exceso de iones O^{2-} tiene cabida en posiciones intersticiales. La adición de dopantes a los sólidos cristalinos produce defectos que pueden ser de importancia comercial; los cationes dopantes deben ser de tamaño similar a los de la red precursora. La adición de CaO a ZrO_2 estabiliza la forma cúbica de circonita (*véase* [illegible]) e impide el cambio de fase de cúbica a monoclínica que de otro modo tendría lugar al enfriar por debajo de 1143 K. La introducción de Ca^{2+} en la red de ZrO_2 tiene como resultado la sustitución de Zr^{4+} por Ca^{2+} y la creación de una vacante de O^{2-} para contrarrestar el desequilibrio de carga; la circonita dopada, $Ca_xZr_{1-x}O_{2-x}$, es *deficiente en aniones*.

La introducción de un dopante puede traducirse en un cambio en el estado de oxidación de posiciones metálicas en la red precursora; un ejemplo muy citado es el dopaje de NiO con Li_2O en presencia de aire/O_2. Cuando se sustituye un ion Ni^{2+} por Li^+, la neutralidad eléctrica se mantiene por la oxidación de otro Ni^{2+} a Ni^{3+} (Figura 27.1).

Centros de color (centros F)

Los defectos que se originan por la presencia de electrones atrapados en una red cristalina provocan cambios de color. Si se calienta NaCl en vapor de Na, los átomos de Na entran en la red de NaCl; el Na se oxida a Na^+ (Ecuación 27.1).

$$Na \rightarrow Na^+ + e^- \qquad (27.1)$$

El electrón producido en la Etapa de oxidación 27.1 permanece atrapado en la red cristalina y ocupa una posición en la red dejando libre una posición de Cl^-. La excitación y consiguiente relajación del electrón ocasiona la emisión de radiación en la región visible. El centro electrónico se conoce como *centro F* (del alemán *farbe*, color). Los orígenes de los centros F son variados, pero su presencia tiene algunas consecuencias drásticas. Por ejemplo, algunas variedades de minerales transparentes son de color debido a la presencia de centros F, por ejemplo el Blue John es una rara forma azul-violeta del espato flúor y es muy apreciada en joyería y adornos decorativos.

Efectos termodinámicos de los defectos cristalinos

Al principio de esta sección afirmamos que casi todos los cristales son imperfectos. La creación de un defecto a partir de un

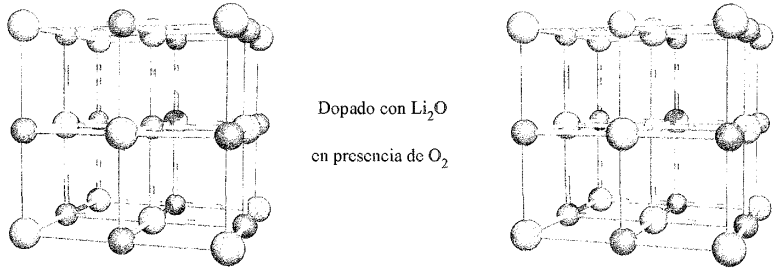


Fig. 27.1 El NiO posee una estructura de NaCl; el dopaje con Li_2O en presencia de aire/O_2 tiene como resultado la sustitución de un centro de Ni^{2+} (azul) por un ion Li^+ (amarillo) y la oxidación de un centro de Ni^{2+} a uno de Ni^{3+} (verde). Los iones óxido se muestran en rojo.

cristal ideal es un proceso endotérmico pero está favorecido por entropía ya que se introduce un grado de *desorden* en la red, de otra manera, perfectamente ordenada. El equilibrio entre los términos ΔH y $T\Delta S$ (Ecuación 27.2) es por tanto importante.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (27.2)$$

A temperaturas superiores a 0 K, el equilibrio termodinámico favorece la presencia de defectos y el valor mínimo de ΔG se alcanza para una determinada concentración de defectos en el equilibrio, siendo la concentración dependiente de la temperatura.

27.3 Conductividad eléctrica en sólidos iónicos

Los *sólidos* iónicos tienen una elevada resistencia eléctrica (baja conductividad, *véase* [illegible]); la conductividad es importante solo cuando el compuesto está fundido. La presencia de defectos en un sólido iónico disminuye la resistencia, por ejemplo la circonita cúbica estabilizada con CaO (*véase* más arriba) es un *conductor rápido de iones* y la conductividad se origina por la migración de iones O^{2-}. Puede introducirse una mayor concentración de defectos calentando un sólido a una temperatura elevada y enfriándolo después rápidamente. Como hay más defectos a temperaturas elevadas, el efecto de enfriar el sólido es «congelar» la concentración de defectos existente a temperatura elevada.

La presencia de defectos en una red cristalina facilita la migración de iones e incrementa la conductividad eléctrica (es decir, disminuye la resistencia).

Los mecanismos de migración de iones pueden clasificarse de la siguiente manera:

- migración de un catión a una vacante de catión, creando una nueva vacante a la cual puede migrar otro catión y así sucesivamente;
- migración de un catión a una posición intersticial (como en la Figura 5.27), creando una vacante que puede ser ocupada por otro ion que migra y así sucesivamente.

También podría ocurrir la migración de aniones por el primer mecanismo pero en el segundo normalmente es el catión el que es lo suficientemente pequeño para ocupar una posición intersticial, por ejemplo los huecos tetraédricos en una estructura tipo NaCl.

Conductores de iones sodio y litio

En el actual desarrollo de la tecnología de pilas, dispositivos electrocrómicos (*véase* [illegible]) y la investigación sobre vehículos eléctricos se utilizan electrolitos sólidos (*véase* [illegible]). La batería de sodio/azufre contiene un electrolito sólido de β-alúmina. El nombre *β-alúmina* es engañoso porque se prepara por reacción de Na_2CO_3, $NaNO_3$, NaOH y Al_2O_3 a 1770 K y es un compuesto no estequiométrico de composición aproximada $Na_2Al_{22}O_{34}$ (o $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$), que contiene siempre un excesode Na^+; por consiguiente nos referiremos a este material como *Na β-alúmina*. La Ecuación 27.3 muestra las semirreacciones que tienen lugar en la batería de sodio/azufre; los iones Na^+ producidos en el ánodo migran a través del electrolito de Na β-alúmina y se combinan con los aniones polisulfuro formados en el cátodo (Ecuación 27.4). Las reacciones se invierten cuando la célula se recarga.

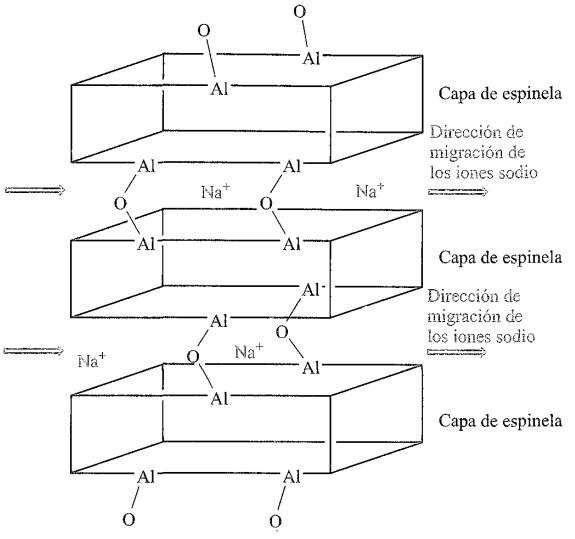


Fig. 27.2 Representación esquemática de parte de la estructura de la β-alúmina ($Na_2O \cdot 11Al_2O_3$) en la cual los iones Na^+ se mueven entre capas de Al_2O_3 con estructura de espinela, con puentes. Las espinelas se introdujeron en el Cuadro 12.6.

$$\left.\begin{array}{ll} \textit{En el ánodo:} & Na \rightarrow Na^+ + e^- \\ \textit{En el cátodo:} & nS + 2e^- \rightarrow [S_n]^{2-} \end{array}\right\} \qquad (27.3)$$

$$2Na^+ + [S_n]^{2-} \rightarrow Na_2S_n \qquad (27.4)$$

La Na β-alúmina actúa como un *conductor de iones sodio*. La clave para esta propiedad reside en su estructura que está formada por capas tipo espinela de 1123 pm de espesor en la que los iones Na^+ ocupan los espacios entre capas (Figura 27.2). La conductividad de la Na β-alúmina (3 $\Omega^{-1}\,m^{-1}$) surge de la capacidad de los iones Na^+ para migrar a través de los espacios entre capas de espinela; por lo tanto conduce en un plano del cristal del mismo modo en que el grafito conduce solo en el plano paralelo a los planos que contienen carbono (Figura 13.4a). Aunque la conductividad de la Na β-alúmina es pequeña comparada con un metal (Figura 5.9), es grande si se compara con sólidos iónicos típicos (por ejemplo, $10^{-13}\,\Omega^{-1}\,m^{-1}$ para NaCl sólido). Los iones Na^+ en la Na β-alúmina pueden sustituirse por cationes como Li^+, K^+, Cs^+, Rb^+, Ag^+, Tl^+ y H^+. Sin embargo, la conductividad de estos materiales es más baja que la de la Na β-alúmina: la correspondencia entre el tamaño de los iones Na^+ y los canales entre capas de la red hospedadora lleva a la movilidad más eficaz del catión. La conductividad de la Na β-alúmina y de conductores de cationes y aniones seleccionados

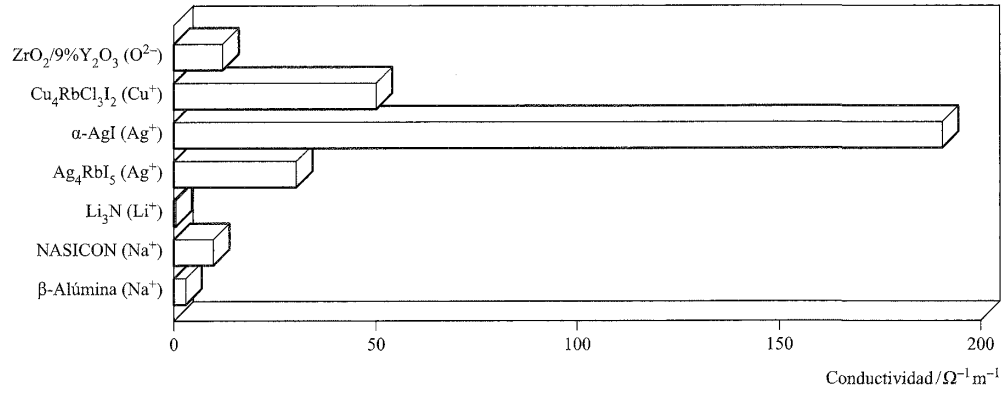


Fig. 27.3 Conductividad de sólidos iónicos seleccionados; el ion dado entre paréntesis después del electrolito sólido es el ion conductor.

que presentan una conductividad relativamente elevada (es decir, en el contexto de sólidos iónicos) se compara en la Figura 27.3.

Los materiales de composición $Na_{1-x}Zr_2P_{3-x}Si^xO_{12}$ ($0 \leqslant x \leqslant 3$) se conocen como *conductores superiónicos de Na* (NASICON) y tienen también aplicaciones potenciales en baterías de sodio/azufre. Comprenden disoluciones sólidas de $NaZr_2(PO_4)_3$ (red hospedadora) y $Na_4Zr_2(SiO_4)_3$; la primera adopta una estructura formada por octaedros ZrO_6 que comparten vértices y tetraedros PO_4 que generan una red a través de la cual pasan los canales. Una vez incorporado el $Na_4Zr_2(SiO_4)_3$ para dar una disolución sólida, la conductividad de los iones Na^+ aumenta y es optimizada a 10 Ω^{-1} m^{-1} cuando $x \approx 2$.

Los electrolitos sólidos con aplicación en baterías de litio incluyen Li_7NbO_6, $Li_{12}Ti_{17}O_{40}$, Li_8ZrO_6 y Li_3N que son *conductores de iones* Li^+ (*véase también*). En Li_7NbO_6, la octava parte de las posiciones de Li^+ están vacantes lo que hace que el sólido sea un buen conductor iónico. El nitruro de litio tiene la estructura en capas mostrada en la Figura 10.3a. Una deficiencia de 1-2% de iones Li^+ en las capas hexagonales lleva a la conducción de Li^+ *en* estas capas, permaneciendo totalmente ocupadas las posiciones de ion Li^+ entre las capas. El nitruro de litio se utiliza como electrolito sólido en células que contienen un electrodo de Li acoplado con un electrodo de TiS_2, TaS_2 o un sulfuro de otro metal. Durante la descarga de la batería, los iones Li^+ fluyen a través de la barrera de Li_3N sólido y llegan al MS_2 sólido; éste actúa como red hospedadora (Ecuación 27.5), intercalando los iones Li^+ que ocupan posiciones libres.

$$xLi^+ + TiS_2 + xe^- \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descarga}}{\rightleftharpoons}} Li_xTiS_2 \qquad (27.5)$$

Óxidos de metal(II) del bloque *d*

En el Capítulo 21 se describió la química de los óxidos de metal(II) de la primera fila del bloque *d*, pero se dijo poco de sus propiedades de conductividad eléctrica. Los óxidos TiO, VO, MnO, FeO, CoO y NiO adoptan redes de NaCl pero son no estequiométricos, siendo deficientes átomos de metal, como se ha visto para TiO y FeO en la Sección 27.2. En TiO y VO, hay solapamiento de los orbitales t_{2g} del metal lo que da lugar a una banda parcialmente ocupada (Figura 27.4) y, como resultado, TiO y VO son conductores eléctricos. Por el contrario, MnO es

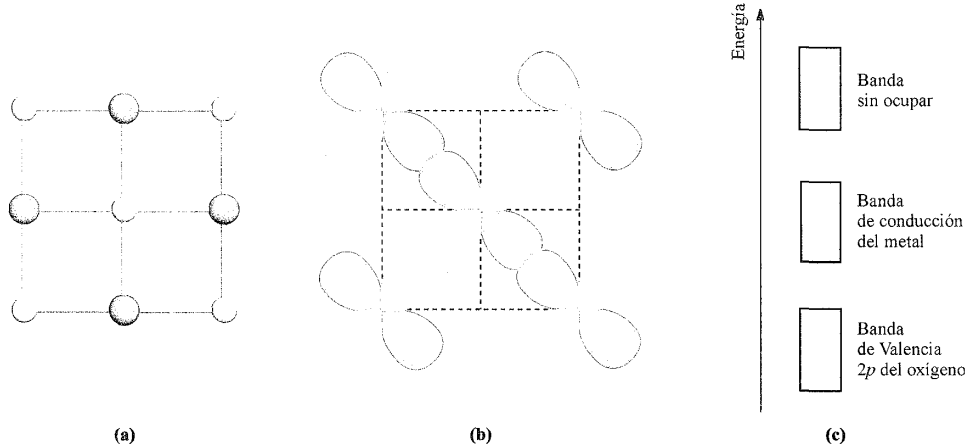


Fig. 27.4 (a) Una cara de la celda unidad de TiO; código de colores: Ti, gris pálido; O, rojo. (b) El solapamiento de los orbitales t_{2g} del Ti da lugar a (c) la formación de una banda de conducción de metal parcialmente llena.

un aislante a 298 K pero semiconductor (*véase*) a temperatura más elevada; FeO, CoO y NiO se comportan de manera similar y su conductividad (que es baja a 298 K) aumenta con la temperatura. La conductividad se explica en términos de un mecanismo de *salto de electrones* en el que un electrón se mueve de un centro M^{2+} a uno M^{3+} (recuérdese que la deficiencia en el metal del óxido no estequiométrico conduce a la presencia de posiciones M^{3+}), creando de hecho un hueco positivo. El calentamiento del óxido en presencia de O_2 produce la oxidación de más iones M^{2+}. A su vez, esto facilita la migración de electrones a través del sólido.

27.4 Superconductividad

Superconductores: primeros ejemplos y teoría básica

Un *superconductor* es un material cuya resistencia se reduce a cero cuando se enfría por debajo de su *temperatura crítica*, T_c.

La superconductividad fue descubierta en 1911 por H. Kamerlingh Onnes (a quien se le concedió el Premio Nobel de Física en 1913): al enfriarlo a su temperatura crítica, T_c, un superconductor pierde toda resistencia eléctrica y al mismo tiempo se convierte en un material diamagnético perfecto. Esto último (el *efecto Meissner*) se detecta por un fenómeno poco común: si se coloca un imán permanente encima de un superconductor cuando se enfría a T_c, el imán se eleva y se queda suspendido en el aire por encima del material superconductor. Una variedad de metales, aleaciones y compuestos metálicos son superconductores (Tabla 27.1). Sin embargo, para tener una perspectiva de las limitaciones prácticas de trabajo con los materiales de la Tabla 27.1 (y muchos otros incluyendo los fulleruros superconductores descritos en la Sección 13.4), hay que comparar los valores de T_c con el punto de ebullición de los refrigerantes disponibles, por ejemplo He (4.2 K), H_2 (20.1 K) y N_2 (77 K) líquidos.

La superconductividad se describe normalmente en términos de *pares de Cooper* que describimos solo a nivel elemental.[†] Un par de Cooper consiste en dos electrones de signo y momento opuestos que se reúnen por un efecto de cooperación en el que interviene el núcleo con carga positiva de la red cristalina en vibración. Los pares de Cooper de electrones (que están presentes en el nivel de Fermi, *véase*) permanecen como pares unidos por debajo de alguna temperatura crítica (T_c) y su presencia da lugar a una conductividad libre de resistencia. La teoría es válida para los primeros superconductores conocidos pero para los cupratos que veremos a continuación, aunque los pares de Cooper pueden todavía ser significativos, se necesitan nuevas teorías. Hasta la fecha, no ha habido ninguna explicación completa para las propiedades conductoras de los *superconductores de alta temperatura*.

Tabla 27.1 Selección de metales, aleaciones y compuestos metálicos superconductores.

Elemento o compuesto	T_c/K	Elemento o compuesto	T_c/K
Al	1.17	$AuPb_2$	3.15
α-Hg	4.15	InPb	6.65
In	3.41	Ir_2Th	6.50
Nb	9.25	Nb_2SnV	9.8
Ru	0.49	CuS	1.62
Sn	3.72	Nb_3Sn	18
Ti	0.40	TiO	0.58
Zn	0.85	SnO	3.81
Al_2Y	0.35	$(SN)_x$	0.26

Tabla 27.2 Superconductores de alta temperatura seleccionados con $T_c > 77$ K.

Compuesto	T_c/K	Elemento o compuesto	T_c/K
$YBa_2Cu_3O_7$	93	$Tl_2CaBa_2Cu_2O_8$	119
$YBa_2Cu_4O_8$	80	$Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10}$	128
$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$	93	$TlCaBa_2Cu_2O_7$	103
$Bi_2CaSr_2Cu_2O_8$	92	$TlCa_2Ba_2Cu_3O_8$	110
$Bi_2Ca_2Sr_2Cu_3O_{10}$	110	$Tl_{0.5}Pb_{0.5}Ca_2Sr_2Cu_3O_9$	120
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$	135	$Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.33}$	138

Superconductores de alta temperatura

Desde 1987 los superconductores de cuprato con $T_c > 77$ K han sido objeto de gran interés. Uno de los primeros que se descubrieron fue $YBa_2Cu_3O_7$ preparado por la Reacción 27.6. El contenido en oxígeno del material final depende de las condiciones de reacción (por ejemplo, temperatura y presión).

$$4BaCO_3 + Y_2(CO_3)_3 + 6CuCO_3 \xrightarrow{1220\ K} 2YBa_2Cu_3O_{7-x} + 13CO_2 \qquad (27.6)$$

En la Tabla 27.2 se recoge una selección de *superconductores de alta temperatura*; el estado de oxidación de los centros de Cu en $YBa_2Cu_3O_7$ puede deducirse suponiendo estados de oxidación fijos +3, +2 y −2 para Y, Ba y O, respectivamente; el resultado indica un compuesto mixto de Cu(II)/Cu(III). Se obtiene un resultado similar para algunos otros materiales dados en la Tabla 27.2. Los superconductores de alta temperatura tienen en común dos rasgos estructurales:

- Su estructura está relacionada con la de la perovsquita. La Figura 5.23 mostraba una representación de «bolas y barras» de esta estructura; la misma estructura se muestra en la Figura 27.5a, pero con las esferas de coordinación octaédricas de los centros de Ti en representación poliédrica (*véase* y).
- Siempre contienen capas de estequiometría CuO_2 que pueden ser planas (Figura 27.5b) o dobladas.

[†] Para una discusión en profundidad, *véase*: J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer (1957) *Physics Reviews*, vol. 108, p. 1175; A. R. West (1999) *Basic Solid State Chemistry*, 2nd edn, Wiley-VCH, Weinheim.

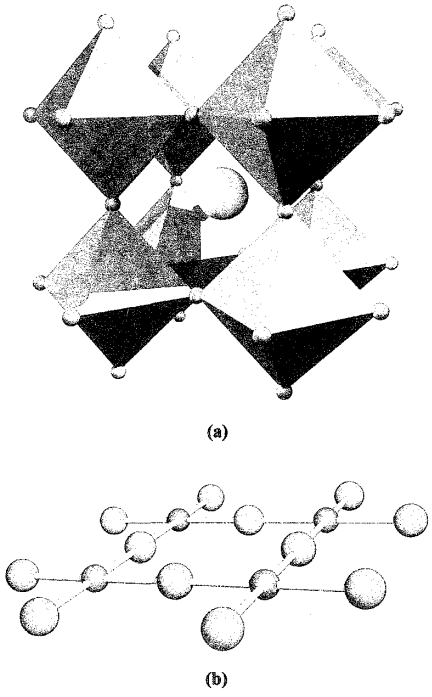
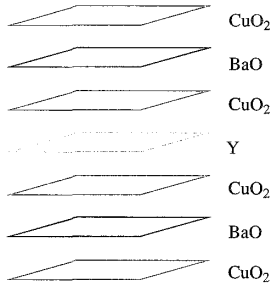
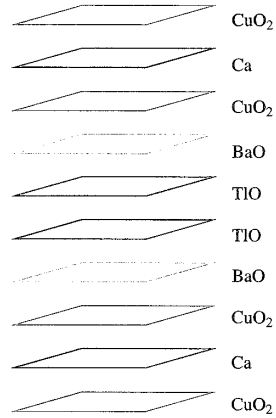


Fig. 27.5 (a) Una celda unidad de perovsquita, $CaTiO_3$, utilizando una representación poliédrica para los ambientes de coordinación de los centros de Ti; hay un átomo de O (rojo) en cada vértice del octaedro y el ion Ca^{2+} se muestra en gris. (b) Parte de una capa de estequiometría CuO_2 que forma un bloque de construcción en todos los superconductores de cuprato de alta temperatura; código de colores: Cu, marrón; O, rojo.

La incorporación de los dos bloques de construcción estructurales se ilustra en la Figura 27.6 que muestra una celda unidad de $YBa_2Cu_3O_7$. La celda unidad de $YBa_2Cu_3O_7$ puede considerarse como tres celdas unidad de perovsquita apiladas; tomando el prototipo de perovsquita como $CaTiO_3$, al pasar de $CaTiO_3$ a $YBa_2Cu_3O_7$, los iones Ba^{2+} e Y^{3+} se sustituyen por Ca^{2+}, mientras que los centros de Cu se sustituyen por Ti(IV). Comparada con la red obtenida apilando tres celdas unidad de perovsquita, la estructura de $YBa_2Cu_3O_7$ es deficiente en oxígeno, lo que lleva a que los ambientes de coordinación del Cu sean plano-cuadrados o piramidales de base cuadrada (Figura 27.6a), que los iones Ba^{2+} tengan coordinación 10 (Figura 27.6b) y que cada ion Y^{3+} esté en un ambiente cúbico. La estructura se describe fácilmente como láminas y la celda unidad de la Figura 27.6 puede representarse esquemáticamente como la estructura en capas **27.3**. Otros superconductores de alta temperatura pueden describirse de manera análoga, por ejemplo $Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10}$ (que contiene centros de Tl^{3+}, Ca^{2+} y Ba^{2+}) se compone de la secuencia en capas **27.4**. Las capas de óxido que no son CuO_2 en los superconductores de cuprato son isoestructurales de las capas en una estructura de NaCl y así las estructuras se describen a veces como capas de perovsquita y clorurosódico.



(27.3)



(27.4)

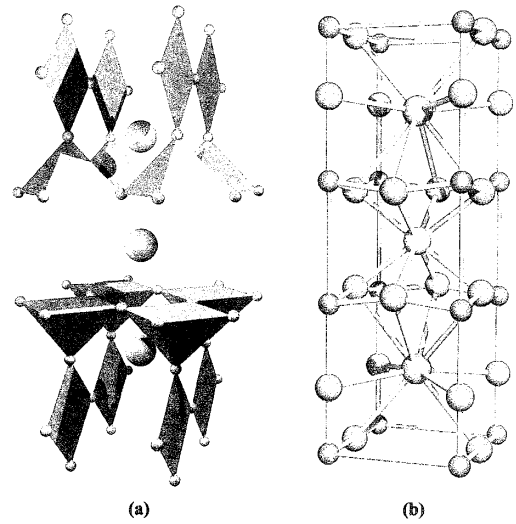


Fig. 27.6 Celda unidad de $YBa_2Cu_3O_7$. (a) Representación que muestra los poliedros de coordinación para los centros de Cu (plano-cuadrados y piramidales de base cuadrada); los iones Y^{3+} y Ba^{2+} se muestran en azul y verde, respectivamente. (b) Celda unidad dibujada utilizando una representación de «bolas y barras»; código de colores: Cu, marrón; Y, azul; Ba, verde; O, rojo.

El estudio detallado del enlace y los orígenes de la superconductividad en estos materiales cuprato queda fuera del alcance de este libro, pero podemos comentar varias cuestiones importantes. Son las capas de CuO_2 las responsables de las propiedades superconductoras, mientras que las otras capas de la red actúan como fuente de electrones. La disposición de las capas es un factor importante para controlar la superconductividad. Tomando los centros de Cu plano-cuadrados como Cu(II) se obtiene una configuración d^9 con el electrón desapareado en un orbital $d_{x^2-y^2}$. La energía de los orbitales atómicos 3*d* y 2*p* está lo suficientemente cercana para permitir una mezcla de orbitales apreciable, por lo que resulta adecuada una estructura de bandas. La banda semillena está ajustada electrónicamente por los efectos de los «sumideros de electrones» que forman las capas vecinas en la red.

Propiedades superconductoras del MgB_2

Aunque el boruro de magnesio, MgB_2, se conoce desde la década de 1950, no fue hasta 2001 cuando se descubrieron sus propiedades superconductoras (T_c = 39 K). El MgB_2 sólido tiene simetría hexagonal y consiste en capas de átomos de Mg y B (Figura 27.7). Las capas de átomos de B se parecen a las capas de átomos de C en el grafito y las capas de átomos de Mg tienen empaquetamiento compacto. Todavía no se ha encontrado ningún boruro metálico con una T_c tan elevada como la del MgB_2. Aunque la aparición de la superconductividad para el MgB_2 ocurre a una temperatura mucho más baja que para los superconductores de cuprato, la estructura sencilla en capas del MgB_2 hace que éste sea un nuevo superconductor de especial interés. Pueden fabricarse películas delgadas pasando B_2H_6 sobre Mg (en soporte de Al_2O_3 o SiC) calentando a 970 K en atmósfera de H_2. Las propiedades eléctricas y magnéticas de las películas de MgB_2 preparadas de esta manera son comparables a las de monocristales de MgB_2.

Aplicaciones de los superconductores

Las aplicaciones comerciales de los superconductores de alta temperatura ya están establecidas y durante el siglo XXI van a hacerse realidad una gran cantidad de usos potenciales. La mayoría de los escáneres de imagen por resonancia magnética (*véase* [illegible]) se basan en imanes superconductores con densidades de flujo de 0.5-2.0 T. En la actualidad se utilizan los conductores multipolares de NbTi (T_c = 9.5 K) pero la sustitución por superconductores de alta temperatura sería beneficiosa económicamente.

La combinación de dos superconductores separados por una barrera delgada de óxido que es un aislante débil forma una *unión Josephson*, un dispositivo muy sensible a los campos magnéticos. Entre las aplicaciones de las uniones Josephson está su papel en sistemas SQUID (*dispositivo superconductor de interferencia cuántica*) para la medida de la susceptibilidad magnética. La extraordinaria sensibilidad de un SQUID permite utilizarlo para medir señales biomagnéticas muy débiles como las originadas en el cerebro; las embarcaciones equipadas con SQUID han aumentado la sensibilidad para detectar minas submarinas.

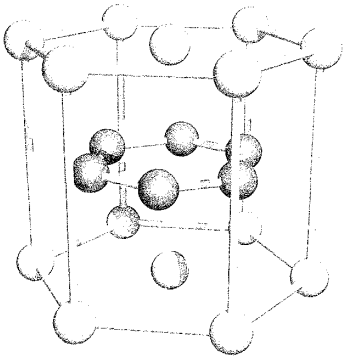


Fig. 27.7 Una unidad repetida de la estructura en estado sólido de MgB_2. Código de colores: Mg, amarillo; B, azul.

Los superconductores se han aplicado al desarrollo de sistemas de trenes que funcionan por *levitación magnética* (MAGLEV) en los que, en efecto, el tren viaja $\approx$10 mm por encima de los raíles, es decir, un movimiento prácticamente sin rozamiento. El primer tren comercial entró en servicio en Shanghai en 2003 y puede alcanzar una velocidad de 440 km h^{-1}.

Para el desarrollo de las aplicaciones de los superconductores, deben superarse dos obstáculos en particular. El primero es que el material debe enfriarse a bajas temperaturas para alcanzar T_c. Al desarrollarse superconductores de temperatura más alta esto ya no supone un inconveniente tan grande, pero todavía incide negativamente en el uso de los superconductores en entornos convencionales. El segundo problema es de fabricación. Cuando se preparan en grandes cantidades, los superconductores de cuprato tienen una densidad de corriente crítica demasiado baja para ser aceptable, es decir, la superconductividad se pierde después de que el material haya transportado solo una cantidad limitada de corriente. El origen de este problema es la presencia de límites granulares en el sólido y puede superarse preparando películas delgadas, por ejemplo, mediante CVD (*véase* [illegible]) o *suavizando* el material (es decir, alineamiento de cristales) a través de técnicas especializadas de cristalización o trabajo mecánico. Incluso con los avances conseguidos hasta la fecha, a la aplicación de los superconductores para la transmisión de energía en gran cantidad le queda un largo camino en el futuro.

27.5 Materiales cerámicos: pigmentos de color

Un material *cerámico* es un sólido duro, de elevado punto de fusión que normalmente es químicamente inerte.

Los materiales cerámicos son algo frecuente en la vida diaria, por ejemplo baldosas para el suelo y las paredes, vajilla, lavabos, baños, cerámica decorativa y azulejos, incluyendo también

† *Véase*: J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu (2001) *Nature*, vol. 410, p. 63.

los superconductores de alta temperatura de cuprato que vimos anteriormente. Muchos materiales cerámicos consisten en óxidos o silicatos metálicos y la adición de pigmentos blancos y de color es un asunto de enorme interés industrial. En capítulos anteriores se mencionó el uso de varios óxidos metálicos (por ejemplo, CoO y TiO_2, Cuadros 21.3 y 21.9) como pigmentos de color. Uno de los factores a tener en cuenta en la elección de un pigmento es la necesidad de que resista las elevadas temperaturas de cocción que implica la fabricación de materiales cerámicos. Esto contrasta con la introducción de pigmentos, por ejemplo, en tejidos.

Pigmentos blancos (opacadores)

Un *opacador* es un aditivo que hace opaco un vidrio que, de otra manera, sería transparente.

Los pigmentos más importantes comercialmente para dar opacidad a los materiales cerámicos son TiO_2 (en forma de anatasa) y $ZrSiO_4$ (circón). Aunque SnO_2 también es muy adecuado, su uso no es tan económico como el de TiO_2 y $ZrSiO_4$ y se mantiene solo para efectos especiales. El óxido de circonio(IV) también es un opacador excelente pero es más caro que el $ZrSiO_4$. Las partículas finas de estos pigmentos dispersan la luz incidente de manera extraordinariamente potente: los índices de refracción de anatasa, $ZrSiO_4$, ZrO_2 y SnO_2 son 2.5, 2.0, 2.2 y 2.1, respectivamente. La temperatura de cocción del material cerámico determina si el TiO_2 es un pigmento adecuado o no para una aplicación concreta. Por encima de 1120 K, la anatasa se convierte en rutilo y aunque el rutilo tiene también un índice de refracción elevado ($\mu = 2.6$), la presencia de partículas relativamente grandes de rutilo impide que éste funcione como un opacador efectivo. La anatasa por lo tanto solo es útil si las temperaturas de trabajo no superan la temperatura de transición de fase. El circón se puede utilizar a temperaturas de cocción mas elevadas; puede añadirse al vidrio fundido y precipita como partículas finas dispersadas en el vidrio al enfriarse.

Adición de color

La sustitución de cationes en una red hospedadora tal como ZrO_2, TiO_2, SnO_2 o $ZrSiO_4$ es un modo de alterar el color de un pigmento; el catión sustituyente debe tener uno o más electrones desapareados para originar una absorción en la región visible (*véase*). Los pigmentos amarillos utilizados para dar color a las cerámicas incluyen $(Zr,V)O_2$ (que retiene la estructura de red de *badeleyita*, forma monoclínica de ZrO_2 en la cual el metal tienen coordinación 7), $(Sn,V)O_2$ (con una red de *casiterita* dopada con V) y $(Zr,Pr)SiO_4$ (con una red de *circón* dopada con $\approx$5% Pr). La pigmentación azul puede obtenerse utilizando $(Zr,V)SiO_4$ y éste se utiliza rutinariamente cuando se necesita una temperatura de cocción elevada; los pigmentos con óxido de cobalto producen una coloración azul más intensa que el circón dopado con vanadio, pero no son adecuados para su uso a temperaturas elevadas. El contenido de óxido de cobalto necesario en una cerámica azul es $\approx$0.4-0.5% Co.

Las espinelas (AB_2O_4) (*véase*) son una clase importante de óxidos en la fabricación de pigmentos marrones y negros para cerámicas. Las tres espinelas $FeCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$ están relacionadas estructuralmente y forman una familia en la cual los iones Fe^{2+} o Zn^{2+} ocupan posiciones tetraédricas, mientras que los iones Cr^{3+} o Fe^{3+} están en posición octaédrica. En la naturaleza se produce la sustitución de cationes para dar, por ejemplo, cristales negros del mineral *franklinita* $(Zn,Mn,Fe)(Fe,Mn)_2O_4$ que tiene composición variable. En la industria cerámica, las espinelas para uso como pigmentos se preparan calentando juntos los óxidos metálicos adecuados en la relación estequiométrica apropiada para controlar la sustitución de cationes en una red de espinela precursora. En $(Zn,Fe)(Fe,Cr)_2O_4$ puede obtenerse una gama de tonos marrones variando la composición de los lugares del catión. Para el mercado comercial la reproducibilidad de un tono de color es, por supuesto, esencial.

27.6 Deposición química en fase vapor (CVD)

Vamos a dedicar una parte importante de este capítulo al método de *deposición química en fase vapor*, cuyo desarrollo ha estado estrechamente ligado a la necesidad de depositar películas delgadas de una serie de metales y materiales inorgánicos para su uso en dispositivos semiconductores, recubrimientos cerámicos y materiales electrocrómicos. La Tabla 27.3 da algunas aplicaciones de materiales en película delgada seleccionados. Parte del reto en la producción con éxito de películas delgadas es encontrar precursores moleculares adecuados y hay un gran interés en la investigación de este campo.

Tabla 27.3 Algunas aplicaciones de materiales en película delgada seleccionados; *véase también* la Tabla 27.5.

Película delgada	Aplicaciones
Al_2O_3	Resistencia a la oxidación
AlN	Circuitos integrados de alta potencia; dispositivos acústicos
C (diamante)	Herramientas de corte y recubrimientos resistentes al desgaste; sumideros de calor en diodos láser; componentes ópticos
CdTe	Células solares
CeO_2	Recubrimientos ópticos; películas aislantes
GaAs	Dispositivos semiconductores; electroóptica; (incluye células solares)
GaN	Diodos de emisión de luz (LED)
$GaAs_{1-x}P_x$	Diodos de emisión de luz (LED)
$LiNbO_3$	Cerámica electroóptica
NiO	Dispositivos electrocrómicos
Si	Semiconductores, muchas de cuyas aplicaciones incluyen células solares
Si_3N_4	Barreras de difusión y recubrimientos inertes en dispositivos semiconductores
SiO_2	Guías de ondas ópticas
SnO_2	Sensores de gases reductores, por ejemplo H_2, CO, CH_4, NO_x
TiC	Resistencia al desgaste
TiN	Reducción del rozamiento
W	Recubrimientos metálicos en circuitos integrados semiconductores
WO_3	Ventanas electrocrómicas
ZnS	Ventanas de infrarrojo

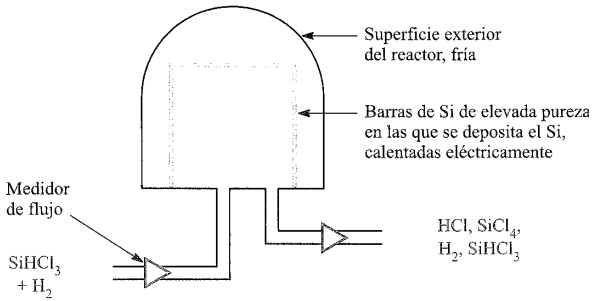


Fig. 27.8 Representación esquemática del montaje CVD utilizado para depositar silicio de elevada pureza por descomposición térmica de $SiHCl_3$.

Ilustraremos la CVD centrándonos en la deposición de materiales específicos incluyendo los semiconductores. En cualquier proceso industrial CVD, el diseño del reactor es crucial para la eficacia de la deposición y hay que admitir que *los diagramas dados para reactores CVD son muy esquemáticos.*

La *deposición química en fase vapor* (CVD) consiste en suministrar (por transporte de masa uniforme) un precursor, o precursores, volátil a una superficie caliente en la cual tiene lugar la reacción para depositar una película delgada del producto sólido; la superficie debe estar lo suficientemente caliente para permitir la reacción pero lo suficientemente fría para permitir la deposición del sólido. También es posible la deposición multicapa. La *deposición química en fase vapor de organometálicos* (MOCVD) se refiere específicamente al uso de precursores organometálicos.

Silicio de elevada pureza para semiconductores

Aunque el Ge fue el primer semiconductor utilizado comercialmente, es el Si el que ahora encabeza el mercado mundial. El germanio ha sido sustituido no solo por el Si sino por una serie de materiales semiconductores de desarrollo reciente. Todos los semiconductores de silicio se fabrican por CVD. En el Cuadro 5.3 se describió el proceso Czochralski para obtener monocristales de silicio puro. El silicio utilizado para el crecimiento de los cristales debe ser también de elevada pureza y es necesaria una etapa de purificación después de la fabricación de Si a partir de SiO_2 (Reacción 27.7). El silicio impuro se convierte primero en $SiHCl_3$, volátil, que se convierte de nuevo en Si de un mayor grado de pureza (Ecuación 27.8) utilizando CVD.

$$SiO_2 + 2C \xrightarrow{\Delta} Si + 2CO \qquad (27.7)$$

$$3HCl + Si \underset{1400\ K}{\overset{620\ K}{\rightleftharpoons}} SiHCl_3 + H_2 \qquad (27.8)$$

La Figura 27.8 ilustra el procedimiento industrial CVD: $SiHCl_3$ y H_2 pasan al reactor donde entran en contacto con una superficie de silicio de elevada pureza, calentada eléctricamente a 1400 K. La Reacción inversa 27.8 es muy endotérmica y tiene lugar en la superficie de Si, depositando más Si (pf = 1687 K); no tiene lugar la deposición en las paredes del reactor ya que se mantienen frías, carentes de la energía necesaria para facilitar la reacción entre $SiHCl_3$ y H_2. Un producto secundario de la reacción de deposición es $SiCl_4$ (Ecuación 27.9), que reacciona en parte con el H_2 para dar más $SiHCl_3$. Lo que queda sale con los gases efluentes y sirve para la fabricación de sílice.

$$4SiHCl_3 + 2H_2 \rightarrow 3Si + 8HCl + SiCl_4 \qquad (27.9)$$

Un proceso CVD desarrollado más recientemente parte de SiH_4 (Ecuación 27.10), que se prepara primero a partir de $SiHCl_3$ mediante el Esquema 27.11.

$$SiH_4 \xrightarrow{\Delta} Si + 2H_2 \qquad (27.10)$$

$$\left.\begin{aligned} 2SiHCl_3 &\rightarrow SiH_2Cl_2 + SiCl_4 \\ 2SiH_2Cl_2 &\rightarrow SiH_3Cl + SiHCl_3 \\ 2SiH_3Cl &\rightarrow SiH_4 + SiH_2Cl_2 \end{aligned}\right\} \qquad (27.11)$$

El silicio de elevada pureza obtenido por CVD está prácticamente libre de impurezas de B o P y esto es esencial a pesar de que el dopaje con B o P es rutinario. El ajuste cuidadoso de las propiedades de los semiconductores n o p (*véase*) depende de la adición *controlada* de B, Al, P o As durante su fabricación.

Nitruro de boro α

Pueden depositarse películas delgadas de α-BN (que posee la estructura en capas mostrada en la Figura 12.18) por CVD utilizando reacciones de NH_3 con compuestos volátiles de boro como BCl_3 (Ecuación 27.12) o BF_3 a temperaturas de $\approx$1000 K.

$$BCl_3 + NH_3 \xrightarrow{\Delta} BN + 3HCl \qquad (27.12)$$

Una aplicación importante de dichas películas es en el dopaje de silicio para generar un semiconductor tipo p (Figura 27.9). El silicio de calidad semiconductora se oxida en primer lugar para proporcionar una capa de SiO_2 que después se graba; la deposición de una película delgada de α-BN proporciona contacto entre Si y α-BN en las zonas grabadas. Calentando en atmósfera de N_2, los átomos de B de la película se difunden en el silicio para dar el semiconductor tipo p deseado, que finalmente se recubre con una película delgada de níquel (*véase* «deposición de metal» más adelante).

Las películas delgadas de nitruro de boro α tienen gran variedad de aplicaciones que aprovechan la dureza, resistencia a la oxidación y propiedades aislantes del material.

Nitruro y carburo de silicio

La preparación y estructura del Si_3N_4 se vieron al final de la Sección 13.12. Su uso como material refractario es generalizado como lo son sus aplicaciones en la industria microelectrónica y

† Para una evaluación del tratamiento de residuos volátiles en la industria de los semiconductores, *véase*: P. L. Timms (1999) *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, p. 815.

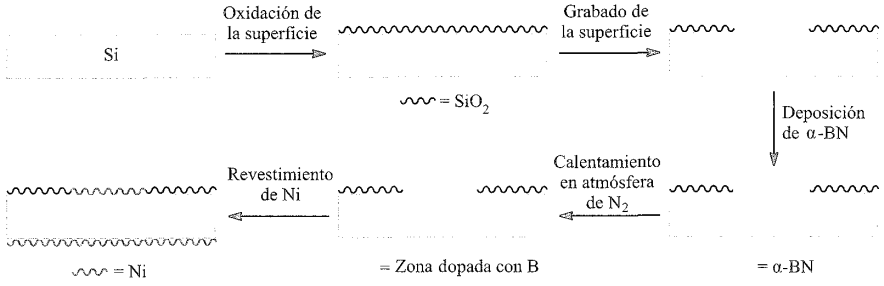
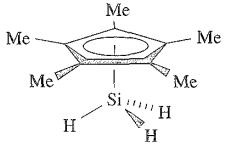


Fig. 27.9 Dopaje del silicio con boro utilizando α-BN.

en la construcción de células solares. Pueden prepararse películas delgadas de Si_3N_4 haciendo reaccionar SiH_4 o $SiCl_4$ con NH_3 ( ), o $SiCl_4$ con N_2H_4. Las películas depositadas utilizando (η^5-C_5Me_5)SiH_3 (**27.5**) como precursor con una técnica *CVD mejorada por plasma* tienen la ventaja de una baja contaminación con carbono; el precursor se prepara por reducción de (η^5- C_5Me_5)$SiCl_3$ con Li[AlH_4] y es un compuesto volátil estable al aire y al calor, ideal para CVD.



(27.5)

El carburo de silicio (*carborundo*) tiene varios polimorfos; la forma β adopta la estructura de wurtzita (Figura 5.20). Es extraordinariamente duro, resiste el desgaste, soporta temperaturas muy elevadas, tiene una conductividad térmica elevada y un bajo coeficiente de expansión térmica y se ha utilizado desde hace tiempo como material refractario y polvo abrasivo. El avance reciente de métodos CVD adecuados ha hecho posible la deposición de β-SiC de >99.9% de pureza, siendo precursores adecuados los alquilsilanos, alquilclorosilanos o alcanos con clorosilanos. El carburo de silicio es un semiconductor IV-IV (espacio interbandas = 288 kJ mol^{-1}) que tiene aplicación en especial para dispositivos de alta frecuencia y para sistemas que funcionan a temperatura elevada. Las películas delgadas exhiben propiedades reflectantes excelentes y se utilizan para fabricar espejos para sistemas de radar láser, láseres de elevada energía, equipos de rayos X por sincrotrón y telescopios astronómicos. El carburo de silicio se utiliza también en diodos de emisión de luz azul (LED); las fibras de carburo de silicio se describen en la Sección 27.7.

Semiconductores III-V

Los semiconductores III-V comprenden AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs e InSb y entre ellos el más importante comercialmente es GaAs. El espacio interbandas de estos materiales se compara con el del Si en la Figura 27.10. Aunque GaAs e InP poseen un espacio interbandas (*véase*) similar al Si, exhiben una mayor movilidad electrónica lo que hace que tengan un gran valor comercial para sistemas de circuitos en ordenadores de alta velocidad. Los materiales ternarios también son

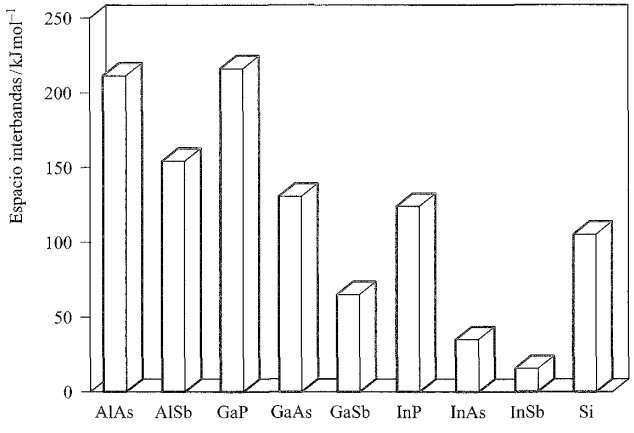


Fig. 27.10 Espacio interbandas (a 298 K) de los semiconductores III-V y del Si.

Tabla 27.4 Dependencia de la longitud de onda, λ, de la radiación emitida a partir de $GaAs_{1-x}P_x$ según la composición del material.

x en $GaAs_{1-x}P_x$	Sustrato	λ/nm	Color observado o región del espectro
0.10	GaAs	780	Infrarrojo
0.39	GaAs	660	Rojo
0.55	GaP	650	Rojo
0.65	GaP	630	Naranja
0.75	GaP	610	Naranja
0.85	GaP	590	Amarillo

importantes, por ejemplo $GaAs_{1-x}P_x$ es el semiconductor elegido para LED en calculadoras de bolsillo, relojes digitales y visualizadores similares; el color de la luz emitida depende del espacio interbandas (*véase* Tabla 27.4). En dichos dispositivos, el semiconductor convierte la energía eléctrica en energía óptica.

Las películas delgadas de GaAs se depositan comercialmente utilizando técnicas CVD por medio de reacciones como la 27.13. La hidrólisis lenta de GaAs en aire húmedo significa que las películas deben estar recubiertas como protección.

$$Me_3Ga + AsH_3 \xrightarrow{900\ K} GaAs + 3CH_4 \qquad (27.13)$$

La producción comercial de $GaAs_{1-x}P_x$ requiere el crecimiento epitaxial del material cristalino sobre el sustrato.

El crecimiento *epitaxial* de un cristal sobre un sustrato es tal que el crecimiento sigue el eje del cristal del sustrato.

La Figura 27.11 muestra la representación de un aparato utilizado para depositar $GaAs_{1-x}P_x$; la temperatura de trabajo es normalmente ≈ 1050 K y se utiliza H_2 como gas portador. El galio (pf 303 K, pe 2477 K) se mantiene en un recipiente dentro del reactor y reacciona con el HCl seco que entra para dar GaCl que a continuación se desproporciona (Esquema 27.14) suministrando Ga al sustrato.

$$\left.\begin{aligned} 2Ga + 2HCl &\rightarrow 2GaCl + H_2 \\ 3GaCl &\rightarrow 2Ga + GaCl_3 \end{aligned}\right\} \qquad (27.14)$$

La proporción de hidruros del grupo 15 que entran en el reactor puede variarse según se necesite; se descomponen térmicamente por la Reacción 27.15 dando componentes elementales para el semiconductor ternario en la superficie del sustrato. Es esencial que los reactivos sean de elevada pureza para la deposición de películas de una calidad comercial aceptable.

$$2EH_3 \rightarrow 2E + 3H_2 \qquad E = As \text{ o } P \qquad (27.15)$$

La Tabla 27.4 ilustra cómo afecta la variación de la composición del semiconductor al color de la luz emitida por un LED que contiene $GaAs_{1-x}P_x$. Pueden añadirse agentes dopantes al semiconductor inyectando un precursor volátil del agente dopante a la entrada de gases PH_3 y AsH_3. Para un semiconductor tipo n, pueden utilizarse H_2S o Et_2Te, lo que proporciona átomos dopantes S o Te.

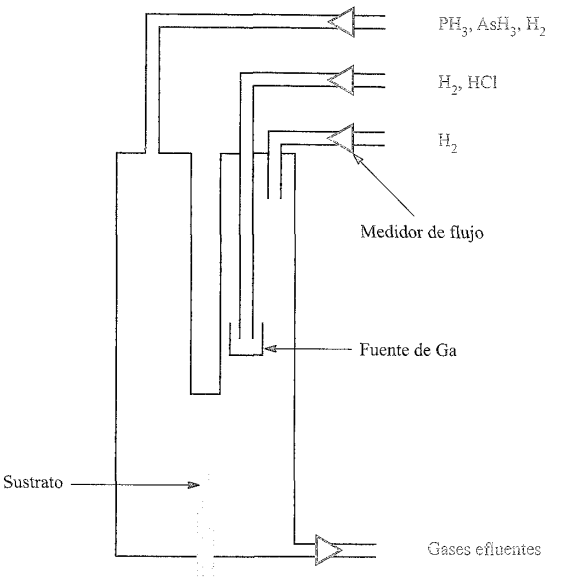


Fig. 27.11 Representación esquemática del montaje CVD utilizado para el crecimiento epitaxial de $GaAs_{1-x}P_x$; H_2 es el gas portador.

Los teléfonos móviles incorporan láminas de transistor bipolar con heterounión epitaxial multicapa III-V como la mostrada en la Figura 27.12. Las uniones p-n a cada lado de la capa base son una característica fundamental de los dispositivos semiconductores y en la lámina mostrada en la Figura 27.12 (y en otras láminas similares), la capa base tipo p debe tener un nivel alto de dopaje para proporcionar un rendimiento de alta frecuencia. La elección del agente dopante es crítica, por ejemplo el uso de Zn como dopante (*véase* a continuación) tiene como resultado la difusión del mismo en las capas de emisión tipo n. Este problema se ha resuelto dopando con C que presenta un bajo coeficiente de difusión; las láminas dopadas con C se utilizan comercialmente desde principios de la década de 1990.

Deposición de metal

El uso de precursores volátiles moleculares, a menudo organometálicos, para la deposición de películas delgadas de metales para contactos y cableado en dispositivos eléctricos (es decir,

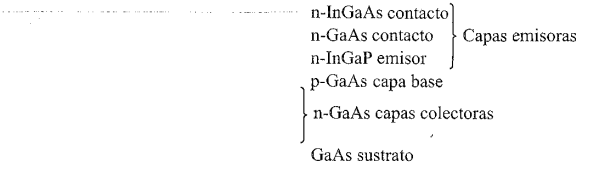


Fig. 27.12 Componentes típicos de una lámina de transistor bipolar con heterounión multicapa, cada una de ellas depositada por CVD.

Tabla 27.5 Aplicaciones electrónicas de una selección de óxidos metálicos mixtos tipo perovsquita.

Óxido metálico mixto	Propiedades del material	Aplicaciones electrónicas
$BaTiO_3$	Dieléctrico	Sensores; amplificadores dieléctricos; dispositivos de memoria
$Pb(Zr,Ti)O_3$	Dieléctrico; piroeléctrico; piezoeléctrico	Dispositivos de memoria; dispositivos acústicos
La-doped $Pb(Zr,Ti)O_3$	Electroóptico	Visualizadores de memoria ópticos
$LiNbO_3$	Piezoeléctrico; electroóptico	Visualizadores de memoria ópticos; dispositivos acústicos; guías de onda; láseres; holografía
$K(Ta,Nb)O_3$	Piroeléctrico; electroóptico	Pirodetectores; guías de onda; duplicado de frecuencia

conexiones semiconductor-metal), y como fuente de agentes dopantes para semiconductores, es una parte importante de los procesos modernos de fabricación. La estrategia general es elegir un complejo organometálico volátil que pueda descomponerse térmicamente sobre el sustrato depositando la película del metal y liberando productos orgánicos que pueden eliminarse en los gases efluentes. El uso de derivados metílicos como precursores conduce con frecuencia a una contaminación con carbono de la película metálica depositada mayor de la aceptable y por esta razón suelen preferirse otros sustituyentes.

El aluminio se deposita por MOCVD utilizando R_3Al (por ejemplo, R = Et) a pesar de que estos compuestos son pirofóricos. Las películas de vanadio pueden depositarse por la Reacción 27.16.

$$VCl_4 + 2H_2 \xrightarrow{1450\ K} V + 4HCl \qquad (27.16)$$

Las películas de níquel pueden depositarse a partir de $Ni(CO)_4$ pero el control de la temperatura es importante ya que por encima de 470 K la tendencia para la deposición de impurezas de carbono es elevada. Otros precursores adecuados son $(\eta^5\text{-}Cp)_2Ni$ y $Ni(acac)_2$.

El arseniuro de galio puede doparse con Sn utilizando derivados alquílicos de estaño(IV) como Me_4Sn y Bu_4Sn aunque el primero suele dar contaminación por carbono. El zinc se añade como agente dopante, por ejemplo, a AlGaAs (para dar un semiconductor tipo p) y puede introducirse añadiendo cantidades adecuadas de Et_2Zn a los precursores volátiles para el semiconductor ternario (Me_3Al, Me_3Ga y AsH_3). Silicio, GaAs e InP pueden doparse con Er, siendo el Cp_3Er un precursor adecuado; análogamente, se utiliza Cp_3Yb para dopar InP con Yb.

Recubrimientos cerámicos

El desarrollo de técnicas CVD adecuadas ha permitido un rápido progreso en la comercialización del uso de recubrimientos cerámicos para herramientas de carburo utilizadas para cortar acero. En la actualidad se añaden normalmente recubrimientos resistentes al desgaste de espesor $\approx$5-10 μm a las herramientas de corte de uso industrial para prolongar su vida útil y permitir que las herramientas funcionen a una velocidad de corte considerablemente más elevada. La multicapa puede aplicarse fácilmente utilizando CVD y el método se puede adaptar al recubrimiento de superficies no uniformes.

Un revestimiento de Al_2O_3 proporciona resistencia frente a la abrasión y la oxidación y puede depositarse por reacción en un sustrato ($\approx$1200-1500 K) de $AlCl_3$, CO_2 y H_2. La resistencia a la abrasión también la proporciona el TiC, mientras que TiN proporciona una barrera frente a la fricción; los precursores volátiles utilizados para TiC son $TiCl_4$, CH_4 y H_2 y el TiN se deposita utilizando $TiCl_4$, N_2 y H_2, ambos a temperaturas >1000 K. En general las capas de nitruro pueden depositarse utilizando cloruros metálicos volátiles con H_2 y N_2 como precursores moleculares; de especial importancia para recubrimientos resistentes al desgaste son los nitruros de Ti, Zr y Hf.

Perovsquitas y superconductores de cuprato

La Tabla 27.5 muestra las aplicaciones de algunos de los óxidos metálicos mixtos tipo perovsquita más importantes comercialmente y pone de manifiesto que lo que se aprovecha en la industria electrónica son las propiedades dieléctricas, ferroeléctricas, piezoeléctricas (*véase*) y piroeléctricas de estos materiales.

Ferroeléctrico significa el alineamiento espontáneo de los dipolos eléctricos causado por las interacciones entre ellos; los dominios se forman de manera análoga a los dominios de los dipolos magnéticos en un material *ferromagnético* (*véase* **Figura 20.25** y discusión relacionada).

La fabricación industrial de dispositivos electrónicos que contienen óxidos metálicos tipo perovsquita supone tradicionalmente la preparación de materiales pulverizados que se funden después de la manera deseada. Sin embargo, hay un gran interés a nivel de investigación en desarrollar técnicas para la deposición de películas delgadas y en esta sección se considera el uso de métodos CVD.

La Reacción 27.17 es un método convencional para preparar $BaTiO_3$. Una segunda ruta (utilizada industrialmente) implica la preparación de $BaTiO(ox)_2 \cdot 4H_2O$ (ox = oxalato) a partir de $BaCl_2$, $TiCl_4$, H_2O y H_2ox seguido de la descomposición térmica (Esquema 27.18).

$$TiO_2 + BaCO_3 \xrightarrow{\Delta} BaTiO_3 + CO_2 \qquad (27.17)$$

$$\left.\begin{array}{l} BaTiO(ox)_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow[\text{deshidratación}]{400\ K} BaTiO(ox)_2 \\ \qquad\qquad \downarrow 600\ K, -CO, -CO_2 \\ \qquad\qquad \tfrac{1}{2}BaTi_2O_5 + \tfrac{1}{2}BaCO_3 \\ \qquad\qquad \downarrow 900\ K, -CO_2 \\ \qquad\qquad BaTiO_3 \end{array}\right\} \qquad (27.18)$$

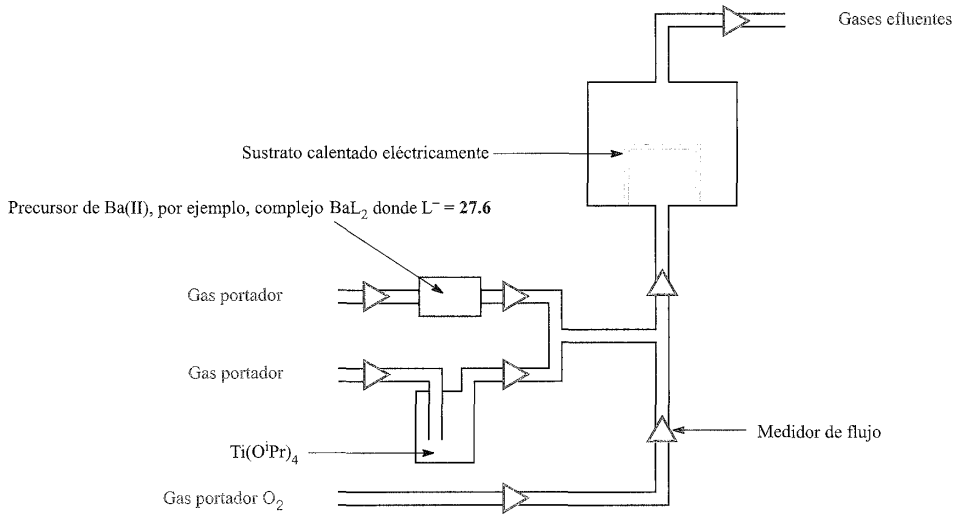
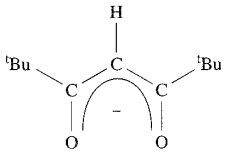
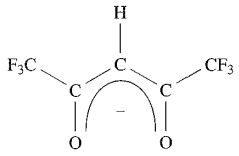


Fig. 27.13 Representación esquemática de un dispositivo CVD utilizado para la deposición de la perovsquita $BaTiO_3$.



(27.6)



(27.7)

También es posible depositar $BaTiO_3$ utilizando CVD (Figura 27.13), siendo la fuente de Ti el alcóxido $Ti(O^iPr)_4$ y de Ba un complejo β-cetonato como BaL_2 donde $L^- = \mathbf{27.6}$. Una temperatura típica del reactor para la deposición de $BaTiO_3$ es $\approx$500 K y entre los sustratos utilizados están MgO, Si y Al_2O_3. Aunque se formula a menudo como «BaL_2», el precursor no es tan sencillo y su formulación exacta depende del método de preparación, por ejemplo aductos como $BaL_2 \cdot (MeOH)_3$ y $[BaL_2(OEt_2)]_2$, el tetrámero Ba_4L_8 y la especie $Ba_5L_9(H_2O)_3(OH)$. Cualquier aumento en el grado de oligomerización va acompañado de una disminución de la volatilidad, hecho que incide negativamente en el uso del precursor en CVD. Los complejos que contienen ligandos β-cetonato fluorados como **27.7** poseen una volatilidad más elevada que las especies relacionadas con ligandos no fluorados, pero lamentablemente su uso en experimentos CVD conduce a películas delgadas de $BaTiO_3$ contaminadas con fluoruro.

Hasta ahora, se ha ilustrado la formación de sistemas binarios (por ejemplo, GaAs, TiC) y ternarios (por ejemplo, $GaAs_{1-x}P_x$, $BaTiO_3$) a través de la combinación de dos o tres precursores volátiles en el reactor CVD. Un problema que puede encontrarse es cómo controlar la estequiometría del material depositado; en algunos casos, controlar la proporción de los precursores funciona de manera satisfactoria pero, en otros casos, se logra un mejor control intentando obtener un *único* precursor adecuado. Hay un gran interés en investigación en esta área y un ejemplo es la formación de $LiNbO_3$ a partir del precursor alcóxido $LiNb(OEt)_6$. El material cerámico $LiNbO_3$ se utiliza comercialmente para una variedad de aplicaciones electrónicas (Tabla 27.5) y se prepara de manera convencional por la Reacción 27.19 o 27.20.

$$Li_2CO_3 + Nb_2O_5 \xrightarrow{\Delta} 2LiNbO_3 + CO_2 \qquad (27.19)$$

$$Li_2O + Nb_2O_5 \xrightarrow{\text{fundido}} 2LiNbO_3 \qquad (27.20)$$

Para desarrollar un método CVD apropiado para la deposición de $LiNbO_3$ a partir de $LiNb(OEt)_6$, hay que resolver un problema *importante*: la volatilidad del $LiNb(OEt)_6$ *en cantidad* es baja y por eso se utiliza un sistema tipo aerosol para introducir el precursor molecular en el reactor CVD. El $LiNb(OEt)_6$ sólido se disuelve en tolueno y la disolución se convierte en un aerosol fino utilizando radiación ultrasónica. En la primera parte del reactor (550 K), el aerosol se volatiliza y es transportado en el flujo del gas portador a una zona de temperatura más elevada que contiene el sustrato en el cual tiene lugar la descomposición térmica del $LiNb(OEt)_6$ para dar $LiNbO_3$. Estos resultados para la formación de materiales cerámicos ternarios (o más complejos) y el desarrollo de *CVD asistida por aerosol* pueden tener potencial para una aplicación comercial en el futuro.

La explosión del interés en los superconductores de cuprato (*véase*) en las dos últimas décadas ha conducido a una gran actividad en la investigación sobre el modo de depositar estos materiales en forma de películas delgadas. Por ejemplo, los precursores y las condiciones CVD para la deposición de $YBa_2Cu_3O_7$ incluyen BaL_2, CuL_2 e YL_3 ($L^- = \mathbf{27.6}$) con He/O_2 como gas portador y un sustrato de $LaAlO_3$ a 970 K. Hasta la

fecha, no obstante, el progreso no ha alcanzado un nivel que haga el método CVD comercialmente viable.

27.7 Fibras inorgánicas

Una *fibra* (inorgánica u orgánica) tiene normalmente un diámetro <0.25 mm, una relación longitud a diámetro $\geqslant 10:1$ y un área transversal $<5 \times 10^{-3}$ mm^2; los *pelos* se incluyen en esta categoría.

El amianto fibroso (un silicato en capas que se encuentra en la naturaleza, *véase*) se utilizó durante gran parte del siglo 20 como material aislante. Ahora se sabe con certeza que la exposición a las fibras de amianto daña los pulmones (*véase*) y se han incorporado al mercado comercial materiales aislantes alternativos. Todavía se utilizan algunas formas de amianto que no utilizan fibras de longitud 5-20 μm, por ejemplo en guarniciones de frenos. Las fibras de vidrio tienen un amplio abanico de aplicaciones siendo dos de las más importantes el aislamiento y el refuerzo de otros materiales como los plásticos. Las fibras de vidrio de aluminoborosilicato son las más utilizadas; las fibras de vidrio de silicato de aluminio y cal son adecuadas cuando se necesita resistencia a los ácidos y el vidrio de aluminosilicato es por lo general apropiado cuando lo que se requiere es un material con elevada resistencia a la tensión. Mientras que el uso de fibras de vidrio para aislamiento está generalizado, el trabajo a temperaturas elevadas requiere materiales como Al_2O_3 o ZrO_2.

Limitaremos la discusión principal en esta sección a las fibras de B, C, SiC y Al_2O_3 que pueden emplearse para el trabajo a temperaturas elevadas (>1300 K). Gran parte de la tecnología actual sobre fibras proviene del desarrollo de materiales nuevos, de baja densidad y elevada resistencia a la tensión para la navegación aérea y espacial. Las fibras de boro fueron de las primeras en desarrollarse siendo las fibras de carbono y silicio las que se han incorporado y dominado el mercado en los últimos años. El carburo de silicio tiene la ventaja, sobre las fibras de B y C, de que es resistente a la oxidación a temperatura elevada, oxidándose en el aire solo por encima de ≈ 1250 K.

Fibras de boro

Las fibras de boro pueden fabricarse por CVD; el boro se deposita en un sustrato de wolframio caliente (1550 K) por la Reacción 27.21; el reactor se representa esquemáticamente en la Figura 27.14. El sustrato de wolframio se arrastra a través del reactor haciendo que la producción de fibra de boro sea un proceso continuo. La proporción de H_2 y BCl_3 que interacciona en el reactor es baja y los gases inalterados se reciclan después de separarlos del HCl.

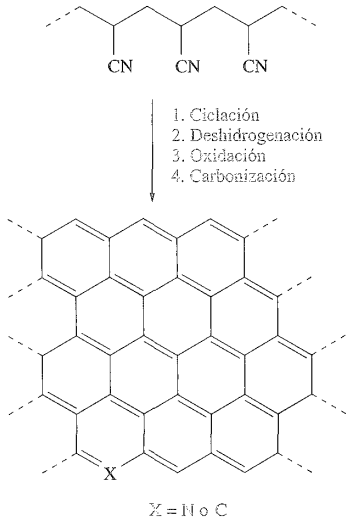
$$2BCl_3 + 3H_2 \xrightarrow{\Delta} 2B + 6HCl \qquad (27.21)$$

Una etapa final en la fabricación es el recubrimiento de la fibra con SiC o B_4C; esto proporciona protección frente a reacciones con otros elementos a temperaturas elevadas de trabajo y asegura que la fibra retiene su resistencia a la tensión a temperatura elevada. Normalmente, el sustrato de cable de W tiene un diámetro de 8 μm, el diámetro de la fibra de boro ≈ 150 μm y el recubrimiento de SiC o B_4C tiene ≈ 4 μm de grosor.

Fibras de carbono

Desde 1970 la producción comercial de fibras de carbono ha crecido de manera espectacular. Cuando resulta crucial que un material de construcción sea ligero, los polímeros reforzados con fibra de carbono dominan actualmente el mercado. El fuselaje de los aviones militares modernos contiene $\leqslant 50\%$ en peso de materiales compuestos reforzados con fibra de carbono en lugar de aluminio. Esta tendencia también se sigue en el diseño de la aviación comercial moderna. El rendimiento de las carreras de coches de fórmula 1 se ha incrementado enormemente al pasar a carrocerías construidas con materiales reforzados con fibra de carbono. Las fibras de carbono se caracterizan por ser rígidas pero quebradizas, tienen una densidad baja y una resistencia a la tensión elevada; la elevada resistencia al choque térmico proviene de tener una alta conductividad térmica pero un bajo coeficiente de expansión térmica.

Se fabrican una serie de fibras de carbono de diferente calidad, pero todas se preparan por degradación térmica de un precursor orgánico polimérico adecuado. Por ejemplo, las fibras de carbono con base de PAN se fabrican a partir de poliacrilonitrilo y, dependiendo de la calidad, pueden retener un bajo contenido en nitrógeno. Su producción se muestra en el Esquema 27.22 en el cual el átomo X representa un contenido arbitrario de N. Las fibras de carbono requieren por lo general un recubrimiento protector que proporcione resistencia a la reacción con otros elementos a temperatura elevada.



No está de más insistir en la importancia de los materiales compuestos de fibra de carbono en el desarrollo de la lanzadera espacial. Los materiales *compuestos carbono-carbono* reforzados se utilizan en el morro y en el borde anterior de las alas para dar la resistencia al choque térmico y a la tensión requerida al volver a entrar en la atmósfera de la Tierra. Los materiales compuestos carbono-carbono son un grupo especial de materiales re-

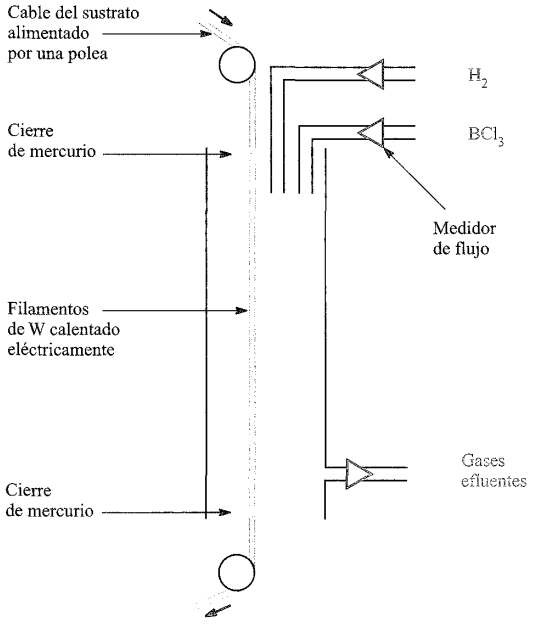
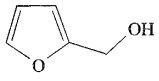


Fig. 27.14 Representación esquemática del montaje utilizado para la fabricación de fibras de boro por CVD utilizando un sustrato de wolframio.

forzados con fibra de carbono en los cuales tanto el grueso del material como las fibras son de carbono. El proceso de fabricación de los materiales compuestos carbono-carbono de la lanzadera espacial comienza con la impregnación de un tejido de rayón grafitizado con una resina fenólica y a continuación se somete el material a un tratamiento térmico para convertir la resina fenólica en carbono. La siguiente etapa es la impregnación con alcohol furfurílico (**27.8**) seguida de tratamiento térmico para convertir este componente en carbono. Tres ciclos de este proceso dan como resultado el deseado material compuesto. Dicho material debe ser recubierto con SiC para hacerlo resistente a la oxidación. Este revestimiento se genera calentando el material compuesto en contacto con una mezcla de Al_2O_3, SiO_2 y SiC en un horno. La impregnación final con ortosilicato de tetraetilo sella cualquier imperfección en la superficie.



(27.8)

Fibras de carburo de silicio

La resistencia del SiC al trabajo a temperaturas elevadas y a la oxidación hace de él un valioso material avanzado. Las fibras de β-SiC se producen por CVD (*véase*) utilizando precursores $R_{4-x}SiCl_x$ o un alcano y clorosilano en un reactor similar al de la Figura 27.14. Las fibras comercializadas con el nombre de *Nicalon* se producen mediante un proceso de rotación del fundido. El proceso comienza con la Reacción 27.23 cuyo producto es pirolizado para dar un polímero de carbosilano.

$$n\mathrm{Me_2SiCl_2} \xrightarrow{\mathrm{Na}} (\mathrm{Me_2Si})_n \qquad (27.23)$$

El polímero se calienta hasta que funde, se hace pasar a través de un orificio del tamaño apropiado y solidifica al extraerlo como una fibra; el proceso comercial produce fibras multifilamentosas en lugar de hebras únicas y el entrecruzamiento de los filamentos añade resistencia al producto final. La composición de las fibras de Nicalon no es tan sencilla como parece por esta descripción: además de β-SiC hay también carbono y sílice.

Fibras de alúmina

Las fibras de alúmina (a menudo conteniendo sílice) se producen comercialmente a gran escala. Su elevada resistencia a la tensión, flexibilidad y falta de reactividad hace que sean valiosas, por ejemplo, para cuerdas, hilos (adecuados para la fabricación de ropa), material aislante y revestimientos de cables eléctricos. Funcionan varios métodos de fabricación diferentes en la producción de fibras de alúmina-sílice, dependiendo del tipo de fibra y también del fabricante. Pueden formarse fibras de Al_2O_3 policristalinas por extrusión de lechada de alúmina hidratada a través de boquillas adecuadas y calentamiento posterior del material extrudido. Como ejemplo de una fibra con sílice, se preparan fibras continuas con el 15% de SiO_2 en peso partiendo de Et_3Al. Éste se somete a hidrólisis parcial para dar un material polimérico que se disuelve junto con un silicato de alquilo en un disolvente adecuado. La disolución viscosa se puede tratar para la producción de fibras por rotación del gel; las fibras formadas de esta manera son calentadas (*calcinadas*) para convertir el material en alúmina-sílice. Un calentamiento adicional tiene como resultado la formación de un material policristalino.

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ❑ defecto intrínseco
- ❑ defecto extrínseco
- ❑ centro de color o centro F
- ❑ conductor de cationes o aniones
- ❑ superconductor
- ❑ material cerámico
- ❑ opacador
- ❑ deposición química en fase vapor (CVD)
- ❑ deposición química en fase vapor de organometálicos (MOCVD)
- ❑ crecimiento epitaxial
- ❑ ferroeléctrico
- ❑ fibra inorgánica

Bibliografía adicional

Textos generales y de introducción

M. Ladd (1994) *Chemical Bonding in Solids and Fluids*, Ellis Horwood, Chichester.

U. Schubert and N. Hüsing (2000) *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim.

L. Smart and E. Moore (1992) *Solid State Chemistry: An Introduction*, Chapman and Hall, London.

A. R. West (1999) *Basic Solid State Chemistry*, 2nd edn, Wiley-VCH, Weinheim – Libro de introducción que incluye estructuras y enlace en sólidos, así como propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas.

Artículos más especializados

A. K. Cheetham and P. Day, eds (1992) *Solid State Chemistry*, Clarendon Press, Oxford – Dos volúmenes que cubren técnicas (volumen 1) y compuestos (volumen 2) con detalle.

R. A. Eppler (1998) «Colorantes cerámicos» en *Ullman's Encyclopedia of Industrial Inorganic Chemicals and Products*, Wiley-VCH, Weinheim, vol. 2, p. 1069 – Describe tipos y aplicaciones de pigmentos cerámicos.

R. B. King, ed. (1994) *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester – Contiene las siguientes revisiones detalladas: J. K. Burdett, «Superconductividad», vol. 7, p. 4039; M. Greenblatt, «Conductores iónicos», vol. 3, p. 1584; W. H. McCarroll, «Óxidos: química en estado sólido», vol. 6, p. 2903; R. J. D. Tilley, «Defectos en sólidos», vol. 2, p. 966.

T. T. Kodas and M. Hampden-Smith, eds (1994) *The Chemistry of Metal CVD*, VCH, Weinheim – Trata de la deposición de una serie de metales a partir de precursores organometálicos.

C. H. Winter and D. M. Hoffman, eds (1999) *Inorganic Materials Synthesis*, Oxford University Press, Oxford – Un tratamiento detallado que incluye películas delgadas inorgánicas.

Problemas

27.1 Explicar qué significa (a) un defecto de Schottky en $CaCl_2$ y (b) un defecto de Frenkel en AgBr. (c) Sugerir el efecto que podría tener el dopaje de cristales de AgCl con $CdCl_2$ en la estructura de la red de AgCl.

27.2 ¿Por qué los óxidos metálicos del bloque *d* son con mucha más frecuencia no estequiométricos que los óxidos metálicos que no pertenecen al bloque *d*?

27.3 Cuando se calienta el óxido de níquel(II) en O_2, algunos de los cationes se oxidan y se forman vacantes en las posiciones del catión según la ecuación:

$$4Ni^{2+}(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 4Ni^{3+}(s) + 2\square_+ + 2O^{2-}(s)$$

donde $\square_+$ denota una posición vacante de catión y (s) denota un ion en el sólido. Explicar el hecho de que la conductividad del producto es, para pequeñas desviaciones de la estequiometría, proporcional a la raíz sexta de la presión de O_2.

27.4 Comentar lo siguiente: (a) la diferencia entre defectos extrínsecos e intrínsecos; (b) por qué se añade CaO al ZrO_2 utilizado en materiales refractarios; (c) la formación de disoluciones sólidas de Al_2O_3 y Cr_2O_3.

27.5 Sugerir por qué el dopaje de NiO con Li_2O en el aire (o en presencia de O_2) conduce a un aumento de la conductividad eléctrica y comentar la dependencia de este aumento con la cantidad de litio dopante.

27.6 Comentar las consecuencias en la estructura y la composición de (a) la deficiencia en Fe del óxido de hierro(II) y (b) el exceso de aniones del óxido de uranio(IV).

27.7 Si se colocan electrodos de Ag en contacto y a cada lado de un trozo de AgI (pf 831 K) calentado a 450 K y se hace pasar la corriente a través de la célula durante un periodo de tiempo determinado, se ve que un electrodo gana masa y el otro pierde masa. Razonar estas observaciones.

27.8 Comentar los siguientes valores de conductividad eléctrica: Na β-alúmina, $3 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ (a 298 K); Li_3N, $5 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ (a 298 K); NaCl, $10^{-15}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ (a 300 K). ¿Es de esperar que estos valores sean independientes de la dirección con respecto al cristal objeto de estudio?

27.9 Una batería en estado sólido desarrollada recientemente consiste en electrodos de litio y V_6O_{13} separados por un electrolito de polímero sólido. Proponer cómo podría funcionar esta batería.

27.10 Analizar la variación en la conductividad eléctrica a lo largo de la serie TiO, VO, MnO, FeO, CoO y NiO.

27.11 (a) La estructura de $YBa_2Cu_3O_7$ puede describirse como capas de NaCl y de perovsquita. Definir el origen de esta descripción.

(b) ¿Por qué la sustitución potencial de los componentes de NbTi por superconductores de alta temperatura en el equipamiento para RMI es de interés comercial?

27.12 Explicar qué significa «dopaje» utilizando como ejemplos (a) dopaje de ZrO_2 con MgO, (b) dopaje de CaF_2 con LaF_3, (c) dopaje de Si con B y (d) dopaje de Si con As.

27.13 Sugerir los productos probables en las siguientes reacciones; (las reacciones tal como se muestran no están necesariamente ajustadas):

(a) $x\text{LiI} + V_2O_5 \xrightarrow{\Delta}$

(b) $CaO + WO_3 \xrightarrow{\Delta}$

(c) $SrO + Fe_2O_3 \xrightarrow{\Delta, \text{ en presencia de } O_2}$

27.14 Proponer posibles precursores en estado sólido para la formación de los siguientes compuestos por reacciones de pirolisis:
(a) $BiCaVO_5$; (b) el óxido de Mo(VI) $CuMo_2YO_8$;
(c) Li_3InO_3; (d) $Ru_2Y_2O_7$.

27.15 Hacer una breve descripción de un proceso CVD típico y dar ejemplos de su uso en la industria de los semiconductores.

27.16 Analizar brevemente lo siguiente:
(a) Los precursores, la composición y los usos de los revestimientos resistentes al desgaste por CVD.
(b) La producción de películas delgadas de GaAs.
(c) Las ventajas de utilizar LED frente a los tradicionales ojos de gato captafaros para señalar los carriles de las carreteras.
(d) Los problemas para desarrollar métodos CVD para la deposición de perovsquita y superconductores de cuprato.

Problemas generales

27.17 (a) Describir la estructura del nitruro de litio y explicar cómo puede funcionar como conductor de iones litio. La estructura de Li_3P y Li_3As es análoga a la del nitruro. ¿Cómo es de esperar que varíe el grado de carácter iónico en estos compuestos?

(b) El crecimiento epitaxial de películas de MgB_2 puede realizarse a partir de B_2H_6 y vapor de Mg a temperaturas de hasta 1030 K. Explicar el significado de «epitaxial» y exponer qué propiedades concretas poseen las películas.

27.18 (a) Puede utilizarse MOCVD con $Al(O^iPr)_3$ como precursor para depositar α-Al_2O_3. Dar una idea general de los fundamentos de MOCVD comentando las propiedades necesarias en los precursores.
(b) Puede realizarse el crecimiento de fibras de InN a 476 K por la siguiente reacción; las gotitas metálicas de tamaño nano actúan como lugares catalíticos para la formación de las fibras cristalinas.

$$2H_2NNMe_2 + In^tBu_2(N_3) \rightarrow InN + 2Me_2NH + 2^tBuH + 2N_2$$

Cuando el $^tBu_3In$ sustituye al $^tBu_2(N_3)$, solo se obtienen productos amorfos e In metálico. ¿Cuál es el papel probable de la 1,1-dimetilhidrazina en la reacción y cuál parece ser la fuente primaria de nitrógeno para InN? Los nitruros del grupo 13 tienen aplicación para visualizadores LED azul/violeta. ¿Qué es lo que controla la longitud de onda de la luz emitida en compuestos de este tipo?

27.19 (a) A 670 K, el CaF_2 (pf = 1691 K) dopado con 1% NaF tiene una conductividad eléctrica de 0.1 Ω^{-1} m^{-1}. Proponer cómo se origina esta conductividad.
(b) El valor de T_c para $YBa_2Cu_3O_7$ es 93 K. Trazar el cambio de la resistividad eléctrica en función de la temperatura al enfriar $YBa_2Cu_3O_7$ de 300 a 80 K. ¿En qué se diferencia la forma de este gráfico de los que describen el cambio de la resistividad con la temperatura para un metal típico y un semiconductor típico?

Capítulo 28

Los metales traza de la vida

TEMAS

- Almacenamiento y transporte de metales
- Tratar del O_2
- Procesos redox biológicos
- El ion Zn^{2+}: ácido de Lewis de la Naturaleza

28.1 Introducción

Cuando se considera la química de los procesos biológicos, el límite entre química inorgánica y química orgánica se vuelve borroso. Los elementos *biológicos en cantidad* esenciales para cualquier forma de vida son C, H, N, O (los cuatro elementos más abundantes en los sistemas biológicos) junto con Na, K, Mg, Ca, P, S y Cl. Los elementos fundamentales que forman los bloques de construcción de las biomoléculas (por ejemplo, aminoácidos, péptidos, carbohidratos, proteínas, lípidos y ácidos nucleicos) son C, H, N y O además de P que desempeña un papel, por ejemplo, en el ATP y el ADN (*véase* Capítulo 20) y S que es la clave en la capacidad de coordinación de los residuos de cisteína en las proteínas. Entre las funciones de los elementos menos abundantes, pero sin embargo esenciales, están el control osmótico y la acción nerviosa (Na, K y Cl), Mg^{2+} en la clorofila (*véase* Capítulo 19), enzimas que contienen Mg^{2+} involucradas en la hidrólisis de fosfatos, funciones estructurales de Ca^{2+} (por ejemplo, huesos, dientes, conchas) y efectos desencadenantes de Ca^{2+} (por ejemplo, en los músculos). Los *metales traza* son V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Mo, mientras que los *no metales traza* incluyen B, Si, Se, F e I; su carácter esencial para la vida puede resumirse de la manera siguiente:

- V: es acumulado por unos pocos organismos (*véase* Cuadro 28.1) y se ha visto que resulta esencial para el crecimiento en ratas y polluelos;
- Cr: esencial (*véase* Tabla 28.1);
- Mn, Fe, Cu, Ni, Zn: esenciales para todos los organismos (*véase* Tabla 28.1);
- Co: esencial para los mamíferos y muchos otros organismos (*véase* Tabla 28.1);
- Mo: esencial para todos los organismos (*véase* Tabla 28.1) aunque las algas verdes pueden ser una excepción;
- B: esencial para las algas verdes y plantas superiores, pero su papel no se conoce;
- Si: exoesqueleto de las diatomeas marinas compuestas por sílice hidratada, pero su papel en otros sistemas biológicos no está tan bien definido;[†]
- Se: esencial para los mamíferos y algunas plantas superiores;
- F: su función no está del todo clara pero su deficiencia provoca caries dental;
- I: esencial para muchos organismos.

A pesar de su papel crucial en la vida, los metales traza constituyen solo una fracción diminuta del peso del cuerpo humano (Tabla 28.1). En este capítulo vamos a ver de qué manera almacenan los metales los sistemas vivos y cómo intervienen los iones de los metales traza en el transporte de moléculas como O_2, en los procesos de transferencia de electrones y en la catálisis. Se supone que el lector ha estudiado ya los Capítulos 19 y 20 y conoce los principios generales de la química de coordinación del bloque *d*: el estudio de los metales traza en los sistemas biológicos es *química de coordinación aplicada*.

El avance en la investigación de la química bioinorgánica ha estado asistido en gran medida en los últimos años por el desarrollo de métodos para resolver la estructura de las proteínas utilizando difracción de rayos X y espectroscopía de RMN. Animamos a los lectores a utilizar el Banco de Datos de Proteínas (PDB) para actualizar la información dada en este capítulo; la información está disponible en la página web (http://www/rcsb.org/pdb).[‡]

Aminoácidos, péptidos y proteínas: algo de terminología

En este capítulo se hace referencia a polipéptidos y proteínas y a continuación se da un breve resumen de algo de la terminología necesaria[§].

Un *polipéptido* en la Naturaleza está formado por la condensación, en una secuencia variable, de los 20 α-aminoácidos naturales. La estructura **28.1** da la fórmula general de un aminoácido

---

[†] *Véase*: J. D. Birchall (1995) *Chemical Society Reviews*, vol. 24, p. 351 – «La esencialidad del silicio en biología».

[‡] Las estructuras de proteínas de este capítulo se han dibujado utilizando coordenadas atómicas del Banco de Datos de Proteínas (PDB).

[§] Para una explicación más detallada, *véase* por ejemplo: J. McMurry (2004) *Organic Chemistry*, 6th edn, Brooks/Cole, Pacific Grove, Capítulo 26.

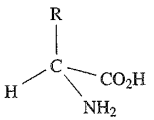
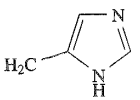
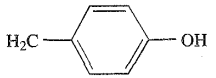
Tabla 28.1 Masa de cada metal traza presente en un ser humano promedio de 70 kg y resumen de dónde se encuentran los metales traza y su función biológica.

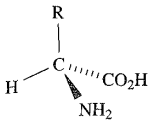
Metal	Masa/mg	Función biológica
V	0.11	Enzimas (nitrogenasas, haloperoxidasas).
Cr	14	Se ha asegurado (no se ha probado todavía) que es esencial para el metabolismo de la glucosa en mamíferos superiores.
Mn	12	Enzimas (fosfatasa, superóxido dismutasa mitocondrial, glicosil transferasa; actividad fotorredox en el fotosistema II (*véase* Sección 21.3 y discusión).
Fe	4200	Sistemas de transferencia electrónica (proteínas Fe-S, citocromos); almacenamiento y transporte de O_2 (hemoglobina, mioglobina, hemeritrina); almacenamiento de Fe (ferritina, transferritina); proteínas de transporte de Fe (sideróforos); en enzimas (por ejemplo, nitrogenasas, hidrogenasas, oxidasas, reductasas).
Co	3	Coenzima de la vitamina B_{12}.
Ni	15	Enzimas (ureasa, algunas hidrogenasas).
Cu	72	Sistemas de transferencia electrónica (proteínas azules de cobre); almacenamiento y transporte de O_2 (hemocianina); proteínas de transporte de Cu (ceruloplasmina).
Zn	2300	Actúa como ácido de Lewis (por ejemplo, en procesos de hidrólisis en los que intervienen carboxipeptidasa, anhidrasa carbónica, alcohol deshidrogenasa); funciones estructurales.
Mo	5	Enzimas (nitrogenasas, reductasas, hidroxilasas).

y 28.2 muestra un enlace peptídico formado después de la condensación de dos residuos de aminoácido. Una cadena de péptidos tiene un *N-terminal* (correspondiente a un grupo NH_2) y un *C-terminal* (correspondiente a un grupo CO_2H). Los nombres, abreviaturas y estructuras de los aminoácidos que se mencionan en este capítulo se dan en la Tabla 28.2. A excepción de la glicina, todos son quirales pero la Naturaleza es específica en los enantiómeros que utiliza.

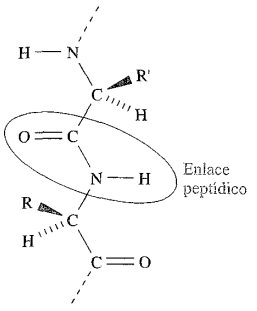
Las *proteínas* son polipéptidos de masa molecular elevada con estructura compleja. La secuencia de aminoácidos da la estructura primaria de la proteína, mientras que las estructuras secundaria y terciaria revelan las propiedades espaciales de la cadena peptídica. Hemoglobina, mioglobina y la mayor parte de las metaloenzimas son *proteínas globulares* en las que las cadenas polipeptídicas están enrolladas en estructuras casi esféricas. El *grupo prostético* de una proteína es un componente adicional, no aminoácido, de una proteína que resulta esencial para la actividad biológica de la misma. Trataremos de grupos prostéticos que contienen centros metálicos, por ejemplo hemo es el grupo prostético de hemoglobina y mioglobina. Las proteínas que vamos a estudiar contienen metales (*metaloproteínas*) y la forma de la proteína sin el metal se llama *apoproteína*; el prefijo *apo-* delan-

Tabla 28.2 Algunos de los 20 α-aminoácidos naturales.

Nombre del aminoácido	Abreviaturas de los residuos de aminoácido (abreviatura alternativa utilizada en la especificación de la secuencia)	Grupo R en: 
L-Arginina	Arg (R)	$CH_2CH_2CH_2NCH(=NH)NH_2$
Ácido L-aspártico	Asp (D)	CH_2CO_2H
L-Cisteína	Cys (C)	CH_2SH
Ácido L-glutámico	Glu (E)	$CH_2CH_2CO_2H$
Glicina	Gly (G)	H
L-Histidina	His (H)	
L-Leucina	Leu (L)	CH_2CHMe_2
L-Lisina	Lys (K)	$CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$
L-Metionina	Met (M)	CH_2CH_2SMe
L-Serina	Ser (S)	CH_2OH
L-Treonina	Thr (T)	CH(OH)Me
L-Tirosina	Tyr (Y)	



(28.1)



(28.2)

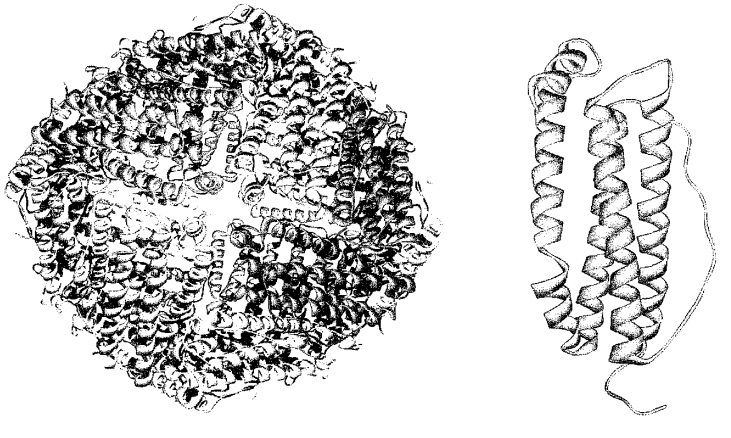
te de una proteína determinada (por ejemplo, ferritina y apoferritina) significa la especie libre del metal. La diferencia entre una proteína y la correspondiente apoproteína es análoga a la que hay entre un complejo metálico y el correspondiente ligando libre.

28.2 Almacenamiento y transporte de metales: Fe, Cu, Zn y V

Los organismos vivos necesitan almacenar y transportar los metales traza y el almacenamiento del metal de forma no tóxica es obviamente crítico. Consideremos el Fe, el metal traza más importante en los seres humanos. La Tabla 28.1 da la masa promedio de Fe presente en un ser humano de 70 kg y este nivel necesita mantenerse a través de la dieta (normalmente 6-40 mg al día) para compensar la pérdida por hemorragias, por ejemplo. No hay pérdida de Fe por excreción, fenómeno no compartido con otros metales presentes en el organismo. La cantidad de Fe almacenada en el organismo excede ampliamente a la ingerida diariamente, pero solo una fracción muy pequeña del hierro del organismo se utiliza realmente en un momento determinado; el sistema de los mamíferos es muy eficaz reciclando Fe. Aunque se puede estudiar el almacenamiento y transporte del Fe con algún detalle, actualmente se dispone de menos información sobre el almacenamiento y transporte de otros metales traza.

Almacenamiento y transporte de hierro

En los mamíferos, la tarea de transferir el hierro de la dieta alimenticia a la hemoglobina (*véase*) supone inicialmente la absorción de Fe(II) después de pasar por el estómago, seguida de la acumulación en la sangre en forma de *transferrinas*, metaloproteínas que contienen Fe(III). El hierro es transportado como transferrina a los «vasos de almacenaje» de las proteínas hasta que se necesita para su incorporación a la hemoglobina. En los mamíferos, el hierro se almacena principalmente en el hígado (normalmente hay 250-1400 ppm de Fe), médula ósea y bazo en forma de *ferritina*, una metaloproteína soluble en agua. Se ha aislado *apoferritina*, por ejemplo, a partir de bazo de caballo y tiene un peso molecular de $\approx$445.000. Los estudios de difracción de rayos X confirman que consiste en 24 unidades equivalentes (cada una con 163 residuos de aminoácido) dispuestas de manera que forman una envoltura hueca (Figura 28.1) cuya cavidad tiene un diámetro de $\approx$8000 pm. En la *ferritina*, esta cavidad contiene hasta 4500 centros de Fe^{3+} de alto espín en forma de un oxohidroxofosfato *microcristalino* de composición $(FeO \cdot OH)_8(FeO \cdot H_2PO_4)$. Los resultados de un estudio EXAFS (*véase*) indican que este núcleo comprende capas dobles de iones O^{2-} y $[OH]^-$ de empaquetamiento aproximadamente compacto con las posiciones intersticiales entre capas ocupadas por los centros de Fe(III). Los bloques adyacentes de tres capas [OFeO] están solo débilmente asociados entre sí. Los grupos fosfato del núcleo que contiene hierro parece que funcionan como grupos terminales y de conexión en la envoltura de la proteína.



(a) (b)

Fig. 28.1 (a) Estructura de la envoltura de proteína en la ferritina (aislada de la rana toro) que muestra las cadenas polipeptídicas en representación de «cinta». (b) Una de las 24 unidades equivalentes presentes en la envoltura de proteína de la ferritina.

Aunque las estructuras de apoferritina y ferritina están bastante bien establecidas, el modo en que el hierro entra y sale de la cavidad de la proteína todavía se está investigando. Se propone que el hierro entra como Fe^{2+} y se oxida una vez dentro de la proteína. La formación del núcleo cristalino es un ejemplo de *biomineralización* y es un logro extraordinario de la evolución que el hierro pueda ser almacenado en los mamíferos eficazmente como óxido de hierro(III) hidratado, es decir, ¡una forma estrechamente relacionada con la herrumbre!

Como vamos a comprobar a lo largo de este capítulo, el estudio de compuestos modelo adecuados permite comprender mejor los sistemas bioinorgánicos relacionados, pero más complicados. La síntesis de clústers grandes hierro-oxo a partir de precursores mono y dinucleares resulta de interés en investigación como modelo de la formación del núcleo de ferritina; las Reacciones 28.1 y 28.2 son dos ejemplos. El núcleo Fe_6O_{14} del producto de la Reacción 28.2 se muestra en la Figura 28.2.

$$Fe(OAc)_2 + LiOMe \xrightarrow[\text{en MeOH}]{\text{en presencia de } O_2} Fe_{12}(OAc)_3(\mu\text{-}OAc)_3(MeOH)_4(\mu\text{-}OMe)_8(\mu_3\text{-}OMe)_{10}(\mu_6\text{-}O)_2 \quad (28.1)$$

$$Fe(O_3SCF_3)_2 + L \xrightarrow{\text{en MeOH}} [Fe_6(OMe)_4(\mu\text{-}OMe)_8(\mu_4\text{-}O)_2L_2][O_3SCF_3]_2 \quad (28.2)$$

donde $L = N(CH_2CH_2NH_2)_3$

Las *transferrinas* son *glicoproteínas* (es decir, compuestos de proteínas y carbohidratos) e incluyen la *transferrina del suero*, *lactoferrina* (presente en la leche) y *ovotransferrina* (en la clara del huevo). En los seres humanos la transferrina del suero transporta ≈40 mg de hierro al día a la médula ósea. Contiene una sola cadena polipeptídica (peso molecular ≈80 000) enrollada

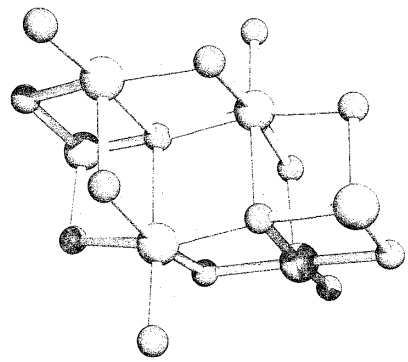


Fig. 28.2 Modelo para la biomineralización de la ferritina. Núcleo de Fe_6O_{14} de $[Fe_6(OMe)_4(\mu\text{-}OMe)_8(\mu_4\text{-}O)_2L_2]^{2+}$ ($L = N(CH_2CH_2NH_2)_3$) determinado por difracción de rayos X [V. S. Nair *et al.* (1992) *Inorg. Chem.*, vol. 31, p. 4048]. Código de colores: Fe, verde; O, rojo.

de tal manera que contiene dos hendiduras adecuadas para enlazar Fe^{3+}. Cada una de las hendiduras aporta átomos dadores *N* y *O* duros al centro metálico (Figura 28.3), pero la presencia de un ligando $[CO_3]^{2-}$ o $[HCO_3]^-$ es también esencial. La constante de estabilidad para el complejo de Fe^{3+} es muy grande ($\log \beta = 28$ a pH 7.4), lo que hace que la transferrina sea extraordinariamente eficaz como transportador de hierro y agente de depuración en el organismo. El mecanismo exacto de la entrada y salida del Fe^{3+} en la cavidad no se ha dilucidado, pero parece razonable que un cambio en la conformación de la cadena polipeptídica facilite el proceso.

Los microorganismos aerobios también necesitan hierro, pero no pueden simplemente absorberlo de su ambiente acuoso porque el Fe^{3+} precipita como $Fe(OH)_3$ ($K_{ps} = 2.64 \times 10^{-39}$). La evolución ha provisto a estos organismos de ligandos polidenta-

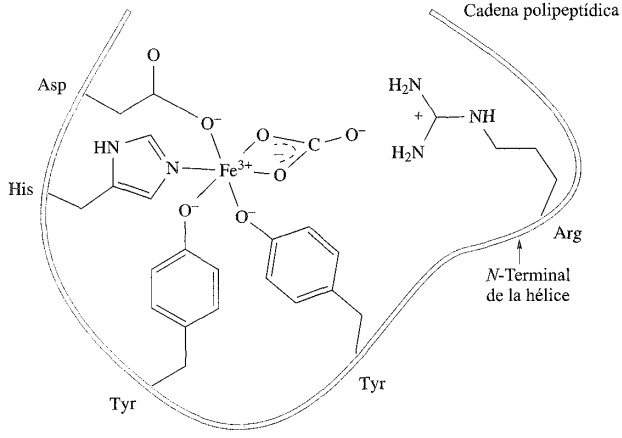
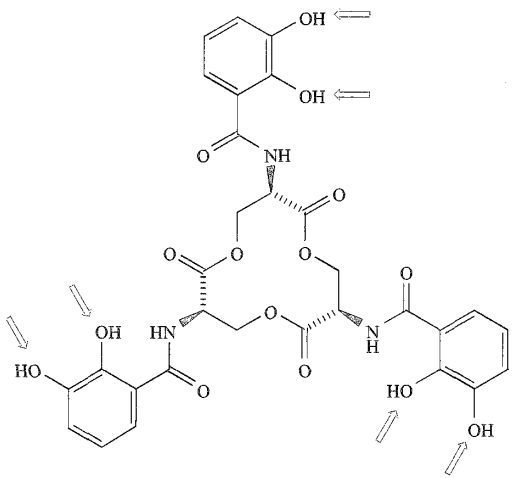
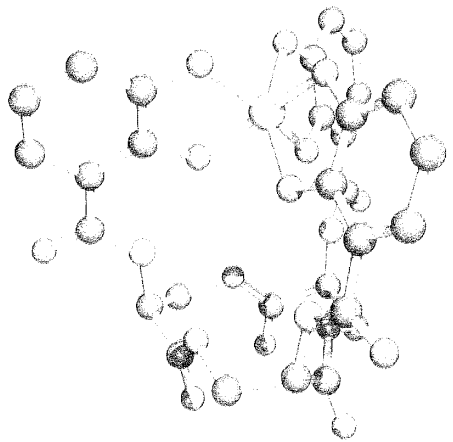


Fig. 28.3 Representación esquemática de un lugar enlazante de Fe^{3+} en la transferrina; el $[CO_3]^{2-}$ coordinado está dirigido hacia el residuo con carga positiva de Arg en el *N*-terminal de una hélice. El lugar enlazante en la lactoferrina humana ha sido determinado por cristalografía de rayos X de la proteína.



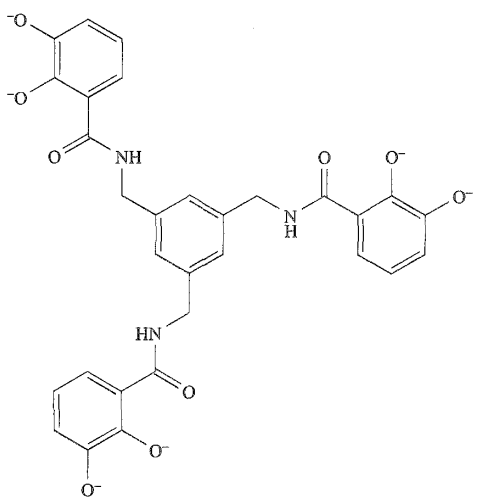
(a)



(b)

Fig. 28.4 (a) Estructura del sideróforo enterobactina, H_6L, que muestra los átomos dadores; los grupos OH están desprotonados antes de coordinarse con el Fe^{3+}. (b) Estructura del complejo de vanadio(IV) $[VL]^{2-}$ (H_6L = enterobactina) determinada por difracción de rayos X de la sal de K^+ [T. B. Karpishin *et al.* (1993) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, p. 1842]. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad; código de colores: V, amarillo; C, gris; O, rojo; N, azul.

dos dadores *O* denominados *sideróforos* que buscan hierro. Ejemplos de sideróforos son los aniones derivados de *enterobactina* (Figura 28.4a), *desferricromo* (Figura 28.5a) y *desferrioxamina* (Figura 28.5b). La enterobactina, H_6L, proviene de tres residuos de L-serina, cada uno con un grupo 2,3-dihidroxibenzoilo. La forma desprotonada, L^{6-}, se une al Fe^{3+} para dar el complejo $[FeL]^{3-}$ en el cual el Fe^{3+} está en un ambiente octaédrico (o cercano al octaédrico). Los datos espectroscópicos (espectros electrónicos y de dicroísmo circular) muestran que el complejo Λ se forma de manera diastereoselectiva (*véase*). La estructura cristalina de la enterobactina hierro(III) no ha sido determinada, pero los estudios con compuestos modelo proporcionan información relevante. El ligando modelo **28.3** está estrechamente relacionado con la enterobactina y da un complejo con Fe^{3+} para el cual $\log \beta$ está próximo al valor para enterobactina hierro(III). El complejo de V(IV) de la enterobactina (Reacción 28.3) ha sido caracterizado estructuralmente por difracción de rayos X y aunque el radio de un centro de V(IV) (58 nm) es más pequeño que el de Fe(III) (65 nm), los rasgos estructurales de los complejos de Fe(III) y V(IV), en su conjunto, deben ser similares. Los tres «brazos» del ligando están situados por encima del macrociclo central permitiendo que cada brazo actúe como un dador *O,O'* (Figura 28.4b). El centro de V(IV) con coordinación 6 está en un ambiente descrito como prismático trigonal con un ángulo de torsión de 28° (*véanse* , y).

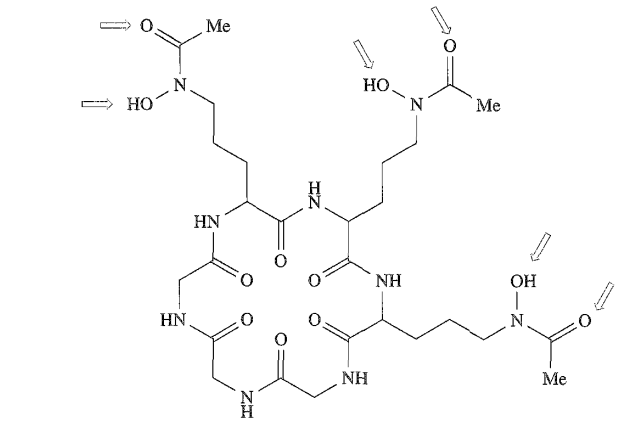


(28.3)

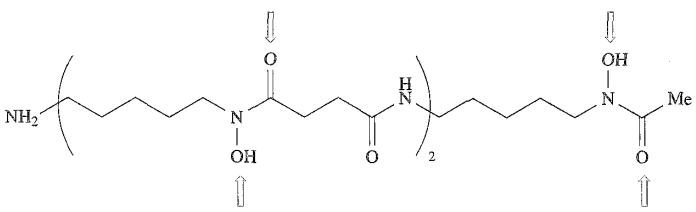
$$[V(O)(acac)_2] + \quad H_6L \quad + 4KOH \xrightarrow{MeOH} K_2[VL] + 2K[acac] + 5H_2O \qquad (28.3)$$

Los complejos de Fe^{3+} de alto espín de los sideróforos son cinéticamente lábiles. Si se intercambia Fe^{3+} por Cr^{3+}, se obtienen complejos cinéticamente inertes que pueden estudiarse en disolución como modelos para los complejos de Fe^{3+}.

Los complejos que transportan hierro en mamíferos y microorganismos tienen constantes de estabilidad totales muy elevadas (*véase* anteriormente) y, aunque no se han dilucidado los mecanismos exactos, es razonable suponer que es necesaria la reducción a Fe^{2+} ya que la constante de estabilidad para el complejo de Fe^{2+} es órdenes de magnitud menor que la del complejo de Fe^{3+}.



(a)



(b)

Fig. 28.5 Estructura de los sideróforos (a) desferricromo y (b) desferrioxamina que muestra los átomos dadores; los grupos OH están desprotonados antes de coordinarse con el Fe^{3+}.

Ejercicios de autoevaluación

1. Explicar por qué los complejos de Fe^{3+} de alto espín de los sideróforos son cinéticamente lábiles mientras que los complejos modelo análogos que contienen Cr^{3+} son cinéticamente inertes. [*Respuesta véase* Sección 25.2]

2. La coordinación del Fe^{3+} con la forma desprotonada, L^{6-}, de la enterobactina da solo el complejo Λ. ¿Por qué? ¿Qué se esperaría observar si se utilizase el diastereómero no natural de L^{6-} con estereoquímica (*R*,*R*,*R*)?

Metalotioneínas: transporte de algunos metales tóxicos

El transporte de centros metálicos blandos es importante para la protección frente a metales tóxicos como Cd^{2+} y Hg^{2+}. La complejación requiere ligandos blandos que son proporcionados por la Naturaleza en forma de residuos de cisteína (Tabla 28.2) en las *tioneínas*, cuyos complejos metálicos son las *metalotioneínas*. Las tioneínas también se unen a Cu^{+} y Zn^{2+} pero su papel activo en el transporte y almacenamiento de estos metales en los mamíferos no ha sido confirmado. Las tioneínas son proteínas pequeñas que contienen $\approx$62 aminoácidos, de los cuales aproximadamente la tercera parte son cisteína. Los residuos Cys están adyacentes entre sí o separados por un residuo de otro aminoácido, proporcionando de esta manera hendiduras de lugares dadores *S* que se adaptan de manera ideal para recoger iones metálicos blandos. Tanto Cd como Hg tienen núcleos activos en RMN (los más importantes son ^{113}Cd, 12% de abundancia, $I = \frac{1}{2}$; ^{199}Hg, 17% de abundancia, $I = \frac{1}{2}$) y la aplicación de la espectroscopía de RMN para explorar los lugares de coordinación en metalotioneínas que contienen Cd y Hg ha ayudado enormemente a la determinación estructural.

La presencia de Hg^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{+} y Zn^{2+} induce la producción de tioneínas en el hígado y los riñones de los mamíferos. Entre 4 y 12 centros metálicos pueden estar unidos a una tioneína; los centros de Zn^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+} es probable que estén en ambientes tetraédricos, mientras que el Cu^{+} puede tener coordinación 3. La estructura de la metalotioneína isoforma II que contiene Cd/Zn, del hígado de rata, se ha determinado por difracción de rayos X y la Figura 28.6a ilustra la cadena doblada de proteína que consiste en 61 residuos de aminoácido de los cuales 20 son grupos Cys. Un centro de Cd^{2+} y dos centros de Zn^{2+}

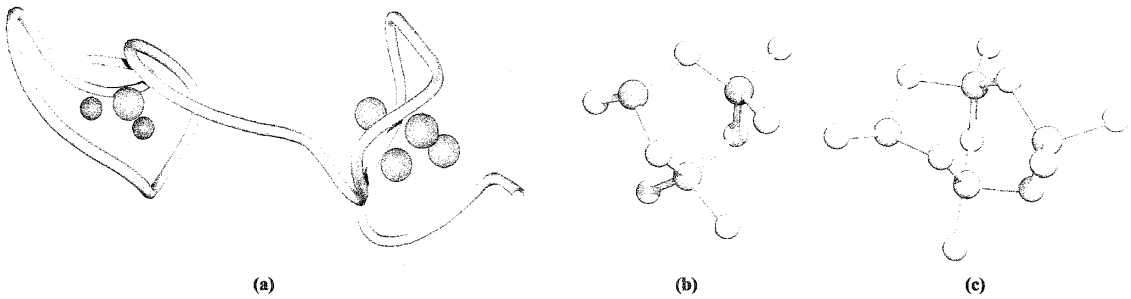


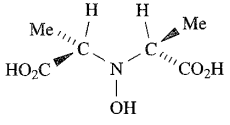
Fig. 28.6 (a) Esqueleto (plegado para dar dos hendiduras de la cadena polipeptídica en la metalotioneína isoforma II del hígado de rata. Cada hendidura contiene una unidad metálica multinuclear coordinada con residuos de cisteína; la composición y estructura de estas dos unidades es (b) $CdZn_2S_8$ y (c) Cd_4S_{10}. Código de colores: Zn, rojo; Cd, azul; S, amarillo.

RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 28.1 Los especialistas: organismos que almacenan vanadio

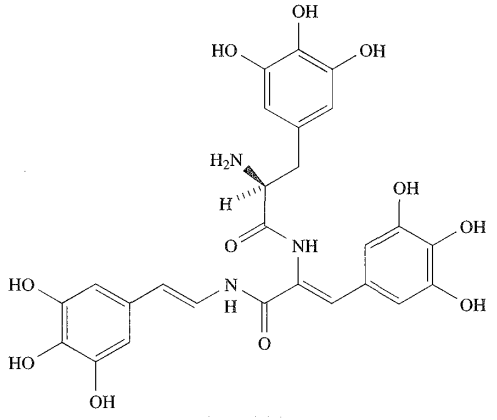
El almacenamiento y transporte de vanadio son asuntos especializados. Se desconoce por qué ciertos organismos acumulan niveles elevados de vanadio y aún tienen que ser establecidas las funciones biológicas de este metal traza.

El hongo *Amanita muscaria* (la seta *matamoscas* mortalmente venenosa) contiene $\geqslant$400 veces más vanadio del normal en plantas y la cantidad presente es independiente del contenido de vanadio del suelo en el que crece el hongo. *Amanita muscaria* absorbe el metal utilizando la base conjugada del ácido (*S*,*S*)-2,2′-(hidroxiimino)dipropiónico (H_3L) para transportar y almacenar el metal traza en forma del complejo de V(IV) $[VL_2]^{2-}$ *amavadina*.



La formación de un complejo de V(IV) «desnudo» contrasta con la presencia más habitual de complejos que contienen $[VO]^{2+}$ (*véase* **Sección 21.6**). La estructura del derivado de amavadina Λ-$[V(HL)_2]\cdot H_3PO_4\cdot H_2O$ ha sido resuelta recientemente. El complejo tiene cinco centros quirales, uno de los cuales es el centro de V(IV). Este último tienen coordinación 8 y cada ligando HL^{2-} actúa como un dador *N*,*O*,*O*′,*O*″; la unidad N–O se coordina en un modo lateral (η^2). *Amanita muscaria* contiene una mezcla 1 : 1 de las formas Λ y Δ de la amavadina. La amavadina experimenta una oxidación reversible de un electrón sin cambio de la estructura y esta observación puede ser importante en relación con una posible función en la transferencia de electrones.

Los niveles de vanadio presentes en algunas ascidias que viven en los océanos, tales como el tunicado *Ascidia nigra*, son extraordinariamente elevados, hasta 10^7 veces mayores que en el agua de alrededor. El metal lo toman del agua de mar (donde está normalmente presente en $\approx 1.1 - 1.8 \times 10^{-3}$ ppm) en forma de $[VO_4]^{3-}$ y lo almacenan en las vacuolas de glóbulos especializados denominados *vanadocitos*. Ahí se reduce a V^{3+} o $[VO]^{2+}$ con el pigmento polifenólico de la sangre *tunicromo*. (Obsérvese la relación estructural entre el tunicromo y la L-DOPA, **26.5**.) El almacenamiento de vanadio debe suponer la formación de complejos de V^{3+} o $[VO]^{2+}$, pero la naturaleza de estas especies no se conoce.



Información adicional

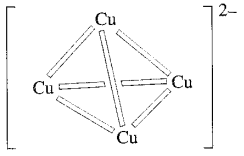
R. E. Berry, E. M. Armstrong, R. L. Beeddoes, D. Collison, S. N. Ertok, M. Helliwell and C. D. Garner (1999) *Angewandte Chemie, International Edition in English*, vol., 38. p. 795 – «Caracterización estructural de la amavadina».

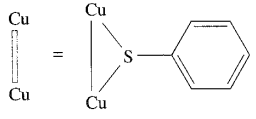
C. D. Garner, E. M. Armstrong, R. E. Berry, R. L. Beddoes, D. Collison, J. J. A. Cooney, S. N. Ertok and M. Helliwell (2000) *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 80, p. 17 – «Investigación de la amavadina».

D. Rehder (1991) *Angewandte Chemie, International Edition in English*, vol. 30, p. 148 – «Química bioinorgánica del vanadio».

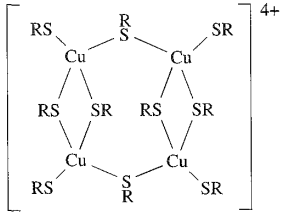
están unidos a una de las hendiduras de la cadena doblada y cuatro Cd^{2+} al otro (Figuras 28.6b y 28.6c).

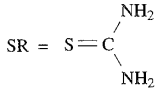
El tiolato y complejos relacionados se estudian como modelos para las metalotioneínas. Por ejemplo, $[Cu_4(SPh)_6]^{2-}$ (**28.4**) ha sido utilizado como modelo para la metalotioneína con Cu(I) en la levadura, mientras que en los estudios con modelos para la cuprotioneína de hígado canino se utiliza el complejo **28.5** en el cual los residuos Cys se «sustituyen» por ligandos tiourea. Entre los clústers con Cd_xS_y estudiados como modelos para metalotioneínas que contienen Cd^{2+} está $[Cd_3(SC_6H_2{}^iPr_3)_7]^-$ (**28.6**).



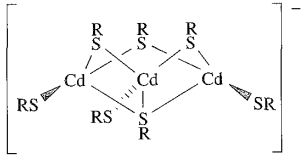


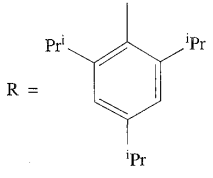
(28.4)





(28.5)



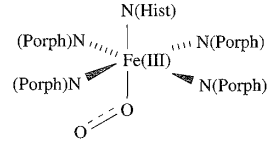


(28.6)

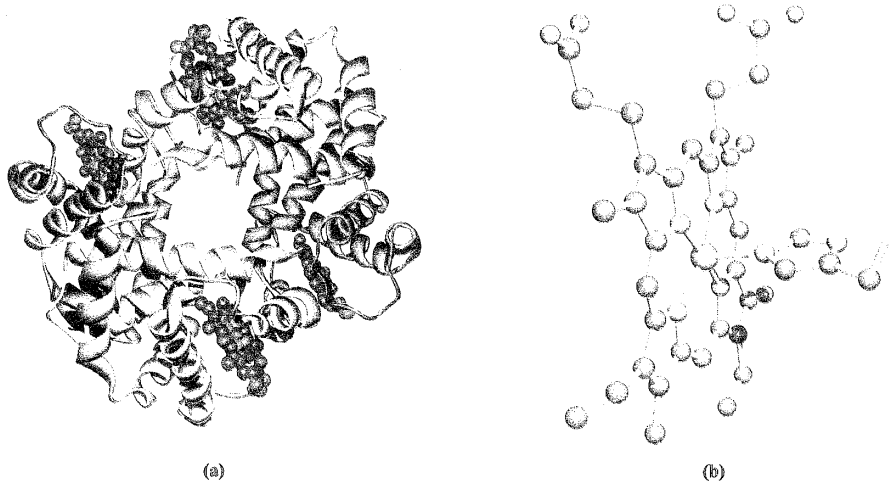
28.3 Acerca del O_2

Hemoglobina y mioglobina

En los mamíferos, el O_2 (captado en la respiración) es transportado en el torrente sanguíneo por la *hemoglobina* y almacenado en los tejidos en la *mioglobina*. Ambas, hemoglobina y mioglobina, son *proteínas de hierro hemo*. La mioglobina tiene un peso molecular de $\approx$17 000 y es un monómero con una cadena de proteína formada por 153 residuos de aminoácido. La hemoglobina tiene un peso molecular de $\approx$64 500 y es un tetrámero (Figura 28.7a). La cadena de proteína en la mioglobina y en las cadenas de la hemoglobina contiene un grupo protoporfirina IX (*véase* para la porfirina) que, junto con un residuo de histidina unido al esqueleto de proteína, contiene un centro de Fe. Un anillo de porfirina con un centro de Fe se denomina *grupo hemo* y el de la hemoglobina se muestra en la Figura 28.7b. El centro de Fe(II) está en un ambiente piramidal de base cuadrada cuando se encuentra en «estado de reposo», al que también se refiere como forma desoxi. Cuando el O_2 se une al grupo hemo, lo hace en posición *trans* al residuo His para dar una especie octaédrica (**28.7**); volveremos sobre los detalles de esta estructura más adelante. Aunque cada una de las cuatro unidades de la hemoglobina contiene un grupo hemo, los cuatro grupos *no* funcionan de manera independiente: la unión (y liberación) del O_2 es un proceso *cooperativo*. Al enlazar el tetrámero moléculas sucesivas de O_2, la afinidad de los grupos hemo «vacantes» por el O_2 *aumenta* de tal forma que la afinidad de la cuarta posición es $\approx$300 veces la de la primera unidad hemo. La «cooperatividad» puede razonarse en términos de una comunicación entre los grupos hemo que tiene su origen en los cambios conformacionales de las cadenas de proteína. Consideremos el grupo hemo en su estado de reposo de la Figura 28.7b: contiene Fe(II) de alto espín situado $\approx$40 pm fuera del plano del grupo dador *N*,*N*′,*N*″,*N*‴ del grupo porfirina y hacia el residuo His; el centro de Fe(II) de alto espín es, en apariencia, demasiado grande para encajar dentro del plano de los cuatro átomos dadores *N*. Cuando el O_2 entra a la sexta posición de coordinación, el centro de hierro (ahora Fe^{3+} de bajo espín, *véase* a continuación) se traslada al plano del anillo de porfirina, llevándose el residuo His con él. Esto a su vez perturba no solo la cadena de proteína a la cual está unido el grupo His, sino también las otras tres subunidades de proteína y un proceso cooperativo desencadena que las otras unidades hemo enlacen sucesivamente el O_2 con mayor avidez. Cuando el O_2 se libera de la hemoglobina a la mioglobina, la pérdida de la primera molécula de O_2 provoca la liberación de las tres que quedan. La mioglobina no presenta este efecto cooperativo ya que solo tiene una cadena de proteína. Cuando está unida ya sea a la hemoglobina o a la mioglobina, la molécula de



(28.7)

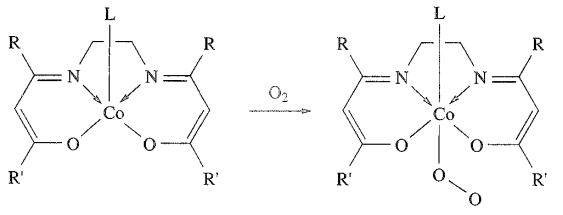


(a) (b)

Fig. 28.7 (a) Estructura de la hemoglobina mostrada en una representación de cinta. Las cuatro subunidades, cada una con una unidad hemo, se muestran en colores diferentes. (b) Estructura de la unidad hemo en su estado de reposo. El centro de Fe(II) está coordinado por un ligando protoporfirina IX y un residuo de histidina; la barra sin terminar representa la conexión al esqueleto de proteína. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad. Código de colores: Fe, verde; C, gris; N, azul; O, rojo.

O_2 reside en una cavidad estéricamente protegida; la importancia de esto se verá claramente al tratar de los compuestos modelo.

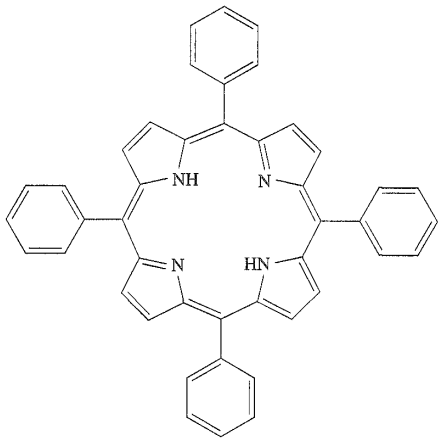
Muchos años de investigación han dedicado hombres y mujeres para alcanzar el nivel de comprensión que actualmente se tiene sobre la captación del O_2 por mioglobina y hemoglobina y se han adelantado diferentes propuestas para describir la naturaleza del centro de hierro y de la especie de O_2 en las formas oxi de estas proteínas. Algunos estudios con modelos suponen la reacción de O_2 con determinados complejos de Co(II) con bases de Schiff†. Reacciones como la representada en la Ecuación 28.4 dan compuestos de Co(III) en los cuales la molécula de O_2 se une al «extremo» del centro metálico; el ángulo de enlace Co–O–O es $\approx 125°$ y la longitud de enlace O–O ≈ 126 pm (compárense los valores 121 pm en O_2 y 134 pm en $[O_2]^-$, *véase* Cuadro 19.2).



(28.4)

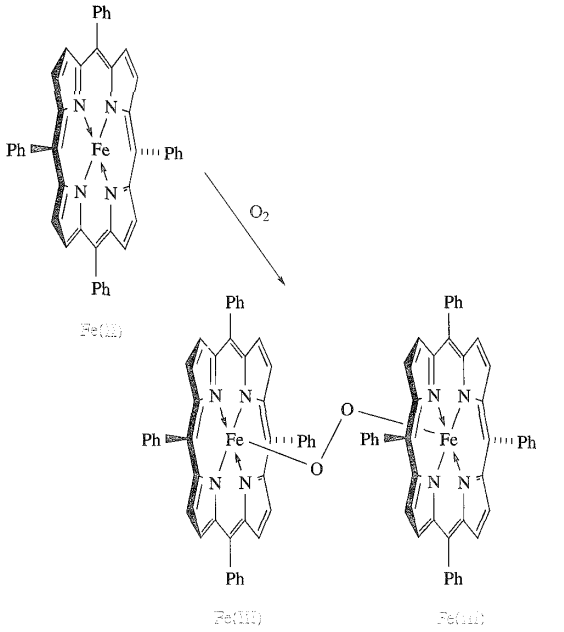
El complejo de Co(III) formado en la Reacción 28.4 puede considerarse que contiene $[O_2]^-$ coordinado, pero la presencia de la base axial, L, es crucial para la formación del producto monomérico. En ausencia de la misma, se forma una especie dicobalto con un puente peroxo Co–O–O–Co (es decir, análogo a los que se vieron en la Sección 21.10).

Un ligando lógico que sirva de modelo para los lugares activos de mioglobina y hemoglobina es uno derivado de porfirina. La tetrafenilporfirina (H_2tpp, **28.8**) se consigue fácilmente, pero la reacción del complejo de Fe(II) $Fe(tpp)_2$ con O_2 conduce a un complejo de Fe(III) con puente peroxo (Ecuación 28.5).



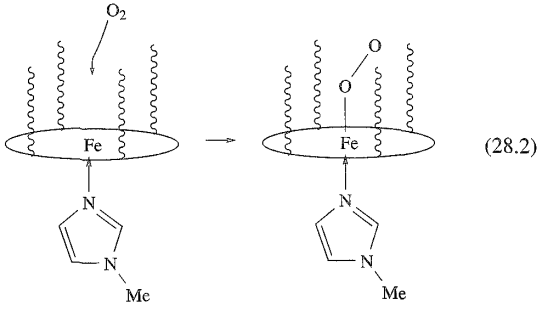
(28.8)

† Una base de Schiff es una imina formada por condensación de una amina primaria y un compuesto carbonílico.



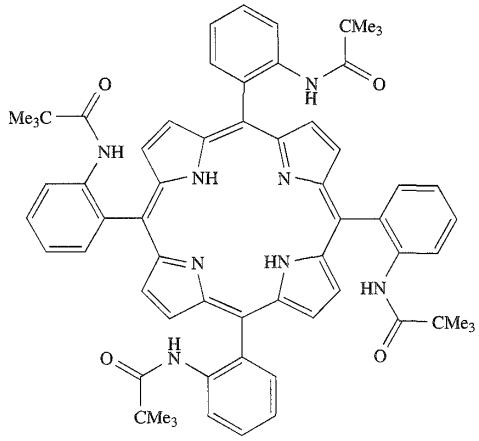
(28.5)

La interacción con el segundo centro de hierro puede impedirse utilizando un ligando de porfirina con sustituyentes voluminosos; un ejemplo es el ligando **28.9**, denominado porfirina «valla». Los cuatro sustituyentes del ligando **28.9** forman una cavidad y la Reacción 28.6 muestra la unión del O_2 en esa cavidad. El ligando axial es el 1-metilimidazol que es estructuralmente similar al residuo His; el sistema se parece claramente al ambiente del hierro en la hemoglobina (compárese con la Figura 28.7).



(28.2)

La estructura en estado sólido del producto de la Reacción 28.6 ha sido determinada por difracción de rayos X y confirma un modo de coordinación angular, extremo, del grupo O_2; la longitud de enlace O–O es 125 pm y el ángulo de enlace Fe–O–O es 136°. El espectro vibracional del complejo presenta una absorción a 1159 cm^{-1} asignada a ν(O–O) y, cuando se compara con los valores de ν(O–O) 1560 cm^{-1} para O_2, $\approx$1140 cm^{-1} para $[O_2]^-$ y $\approx$800 cm^{-1} para $[O_2]^{2-}$, dicho valor sugiere la presencia de un ligando $[O_2]^-$. Oxihemoglobina y oximioglobina se caracterizan por valores de ν(O–O) = 1107 y 1103 cm^{-1}, respectivamente. El modelo actual para el enlace del O_2 al centro de Fe(II) de bajo espín en hemoglobina y mioglobina es que la coordinación va acompañada de la transferencia electrónica, con oxidación de Fe(II) de alto espín a Fe(III) de bajo espín y reducción de O_2 a $[O_2]^-$. Tanto Fe(III) de bajo espín (d^5) como $[O_2]^-$ contienen un electrón desapareado y el hecho de que las formas oxi de las proteínas sean diamagnéticas puede entenderse en términos de acoplamiento antiferromagnético entre el centro de Fe(III) y el ligando $[O_2]^-$ (*véase* Sección 20.3).



(28.9)

Al enlazarse al grupo hemo, el O_2 actúa como un ligando aceptor π (*véase* Sección 20.4). No es sorprendente, por tanto, que otros ligandos aceptores π puedan ocupar el lugar del O_2 en hemoglobina o mioglobina y en eso se basa la toxicidad del CO. El cianuro, sin embargo, aunque es un ligando aceptor π, prefiere centros metálicos con estados de oxidación más elevados y se une al Fe(III) en los *citocromos* (*véase* Sección 28.4); el envenenamiento con $[CN]^-$ *no* se produce por el bloqueo de los lugares de enlace del O_2 en la hemoglobina, con $[CN]^-$.

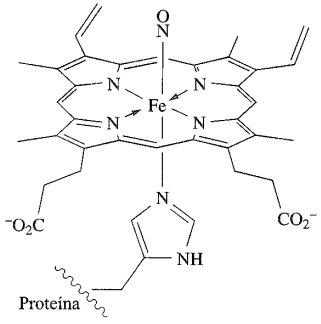
Hemocianina

Las *hemocianinas* son proteínas transportadoras de O_2 que contienen cobre y se encuentran en moluscos (por ejemplo, bígaros, caracoles, calamares) y artrópodos (por ejemplo, langostas, cangrejos, gambas, cangrejos herradura, escorpiones) y aunque el nombre sugiere la presencia de un grupo hemo, las hemocianinas *no* son proteínas hemo. Las hemocianinas aisladas de artrópodos y moluscos son hexaméricas (M_r por unidad $\approx$75 000), mientras que las de los moluscos poseen 10 o 20 subunidades, cada una de ellas con $M_r \approx$ 350 000 a 450 000. La forma desoxi de una hemocianina es incolora y contiene Cu(I), mientras que el enlace con O_2 da como resultado la forma azul de Cu(II). Hace poco que se ha confirmado la estructura de una desoxihemocianina (aislada de la langosta espinosa) y una oxihemocianina (aislada del cangrejo herradura del Atlántico). La cadena plegada de proteína de una subunidad de la forma desoxi se muestra en la Figura 28.8a. Enterrados en la metaloproteína hay dos cen-

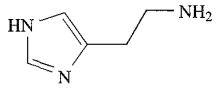
RECURSOS, MEDIOAMBIENTALES Y BIOLÓGICOS

Cuadro 28.2 Los especialistas: cómo utiliza el NO el hematófago *Rhodnius prolixus*

Las *nitroforinas* son proteínas hemo que están presentes en las glándulas salivales del insecto hematófago *Rhodnius prolixus*. La unión del NO al centro de Fe(III) en la nitroforina (NP1) es reversible y depende del pH. Para el proceso de succionar la sangre de *Rhodnius prolixus* resulta crucial el hecho de que el NO se une 10 veces más fuertemente a pH 5 (es decir, el pH de la saliva del insecto) que a pH 7 (es decir, el pH fisiológico de la víctima). Una vez soltada la saliva del insecto en la víctima, se libera NO causando la expansión de los vasos sanguíneos (vasodilatación) e inhibiendo la coagulación de la sangre. Como respuesta a la mordedura, la víctima libera histamina para ayudar a curar la herida.



NO unido a NP1 (NP1-NO)



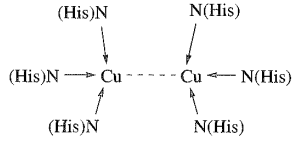
Histamina

El estudio del complejo de NO es difícil por la rápida oxidación del ligando NO. Sin embargo, en 1998 se determinó la estructura cristalina de un análogo de NP1-NO que contiene $[CN]^-$, confirmándose la unión del ligando $[CN]^-$ (y, por analogía, del ligando NO) al centro de Fe del hemo (ángulo Fe–C–N = 173°). El grupo ciano se aloja en una hendidura de la cadena de proteína entre dos residuos de leucina (*véase* **Tabla 28.2**). Los datos estructurales para el complejo de histamina demuestran que esta misma hendidura de la proteína hospeda al ligando histamina, lo que indica que NO e histamina compiten por el mismo lugar de enlace. A pH fisiológico, la unidad hemo de NP1 enlaza histamina ≈100 veces más fuertemente que NO; esto debe ayudar en la disociación del NO y también inhibir el papel de la histamina y ambos hechos favorecen el ataque de *Rhodnius prolixus*.

Información adicional

A. Weichsel, J. F. Andersen, D. E. Champagne, F. A. Walker and W. R. Montfort (1998) *Nature Structural Biology*, vol. 5, p. 304–«Estructura cristalina de una proteína transportadora de óxido nítrico aislada de un insecto hematófago».

tros adyacentes de Cu(I) (Cu···Cu = 354 pm, es decir, no enlazados), cada uno de los cuales está unido a tres residuos de histidina (Figura 28.8b y estructura **28.10**).

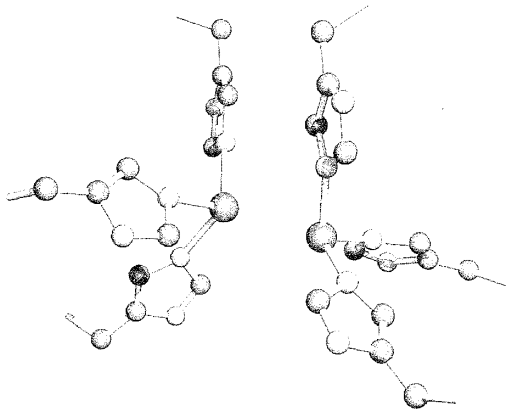


(28.10)

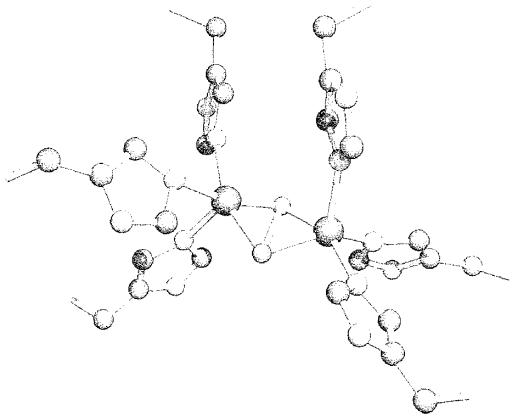
El lugar activo de la oxihemocianina caracterizada estructuralmente se muestra en la Figura 28.8c; la unidad $Cu_2(His)_6$ (Cu···Cu = 360 pm) se parece a la de la forma desoxi. La unidad O_2 está enlazada por un puente con una longitud de enlace O–O de 140 pm, típica de la encontrada en complejos peróxido. El lugar de enlace del O_2 se formula como Cu(II)–$[O_2]^{2-}$–Cu(II), es decir, la transferencia de electrones acompaña a la unión del O_2. Los datos de espectroscopía Raman de resonancia son consistentes con esta formulación: ν(O–O) ≈ 750 cm^{-1} comparada con ≈800 cm^{-1} para $[O_2]^{2-}$. Los centros de Cu(II) tienen un fuerte acoplamiento antiferromagnético y el ligando μ-$[O_2]^{2-}$ está implicado en un mecanismo de *superintercambio* (*véase*).

Se han estudiado muchos compuestos modelo en un intento por comprender la unión del O_2 a la hemocianina y con frecuencia implican derivados de imidazol o pirazol para representar los residuos His. En vista de los datos cristalográficos (Figura 28.8), un modelo que se parece mucho a la oxihemocianina es el complejo peroxo dicobre(II) (**28.11**) en el cual cada centro de Cu(II) está coordinado con un ligando trispirazolilborato derivatizado con isopropilo. Como la oxihemocianina, el complejo **28.11** es diamagnético como consecuencia del acoplamiento antiferromagnético de los centros de Cu(II). El espectro Raman de **28.11** muestra una absorción a 741 cm^{-1} asignada a ν(O–O) que con-

(a)



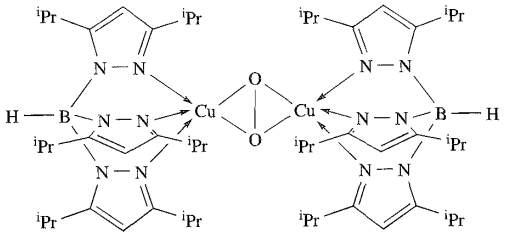
(b)



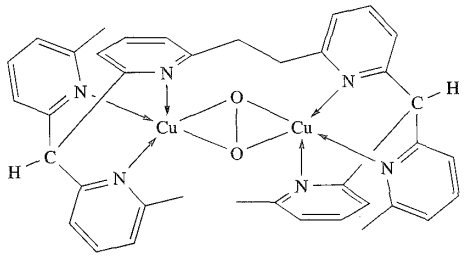
(c)

Fig. 28.8 Estructura de la desoxihemocianina de la langosta espinosa (*Panulirus interruptus*): (a) esqueleto de la cadena de proteína y posición de los dos centros de Cu(I) y (b) lugar activo en el que los dos centros de Cu(I) están unidos a los residuos de histidina. (c) Lugar de enlace del O_2 en la oxihemocianina del cangrejo herradura del Atlántico (*Limulus polyphemus*). Los átomos de hidrógeno se omiten; código de colores: Cu, marrón; C, gris; O, rojo; N, azul.

cuerda bien con el valor para la oxihemocianina. Sin embargo, el enlace del O_2 en el complejo **28.11** es irreversible. Por el contrario, el complejo modelo **28.12** libera O_2 en $MeCN/CH_2Cl_2$ a 353 K a vacío. Cuando se añade O_2 a temperatura ambiente, el complejo **28.12** se regenera.



(28.11)



(28.12)

Hemeritrina

En los invertebrados marinos tales como anélidos (gusanos segmentados), moluscos y artrópodos (*véase* más arriba), el O_2 es transportado por la *hemeritrina*, una proteína sin grupo hemo

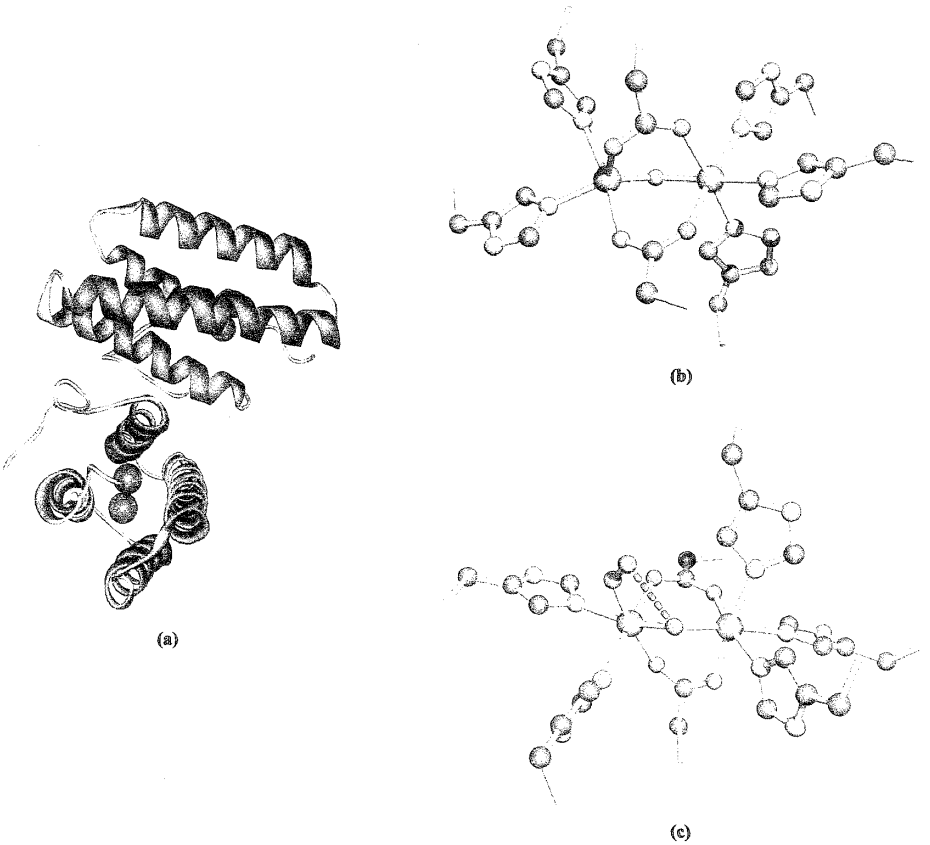
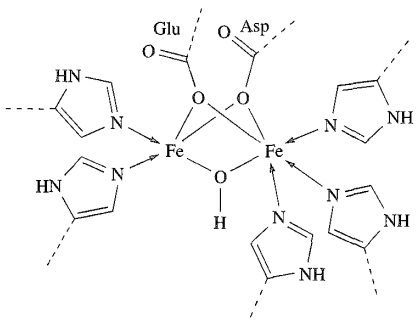


Fig. 28.9 Fig. 28.9 (a) Dos subunidades de la metaloproteína desoxihemeritrina del gusano sipuncúlido (*Themiste dyscrita*); el esqueleto de las cadenas de proteína se muestra en representación de cinta y se da la posición de la unidad Fe_2. (b) Lugar activo en el que los dos centros de Fe(II) están unidos a residuos de histidina, glutamato y aspartato. (c) El lugar de enlace del O_2 en la oxihemeritrina de *Themiste dyscrita*. La línea discontinua roja representa una interacción de enlace de hidrógeno (*véase* Ecuación 28.7). Los átomos de hidrógeno se omiten; código de colores: Fe, verde; C, gris; O, rojo; N, azul.

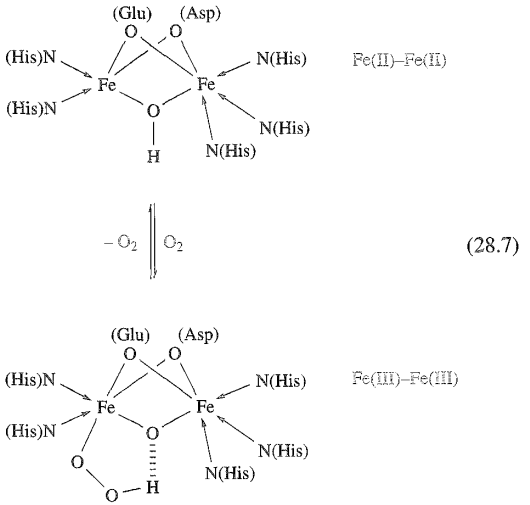
que contiene Fe. En la sangre, la metaloproteína ($M_r \approx 108\,000$) consiste en ocho subunidades, cada una con 113 residuos de aminoácido y un lugar activo dihierro; en los tejidos, la metaloproteína la forman menos subunidades. A diferencia de la hemoglobina, la hemeritrina no presenta cooperatividad entre las subunidades durante el enlace del O_2.

La estructura de las formas desoxi y oxi de la hemeritrina se ha determinado por cristalografía (Figura 28.9). En la forma desoxi hay una unidad $[Fe(II)]_2$ con un puente hidroxilo, como se muestra en la estructura **28.13** (*véase* Tabla 28.2); las líneas de puntos representan conexiones con el esqueleto de la proteína. Los dos centros de Fe(II) de la desoxihemeritrina tienen un fuerte acoplamiento antiferromagnético a través del puente Fe–O–Fe.

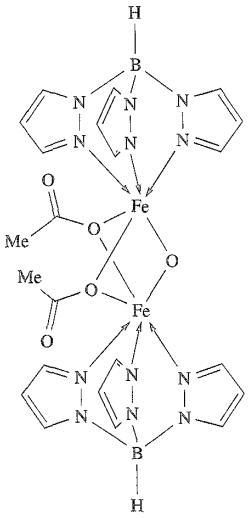
El centro de Fe(II) de la izquierda en **28.13** está insaturado por coordinación y añade O_2 para dar oxihemeritrina (Figura 28.9c). El átomo de H del grupo hidroxilo en **28.13** participa en el enlace de O_2, formando parte de un ligando $[HO_2]^-$, pero permaneciendo asociado con el grupo μ-oxo por formación de enlace de hidrógeno (Ecuación 28.7).



(28.13)



Muchos estudios con modelos se han centrado en la *methemeritrina*, es decir, la forma oxidada Fe(III)–Fe(III) de la hemeritrina que contiene un puente oxo (en vez de hidroxilo). La metahemeritrina no se une al O_2 pero interacciona con ligandos como $[N_3]^-$ y $[SCN]^-$. La Reacción 28.8 utiliza el ligando trispirazolilborato, $[HBpz_3]^-$, para imitar tres residuos His; el producto (28.14) contiene centros de Fe(III) con acoplamiento antiferromagnético.



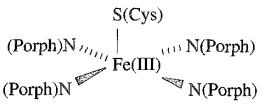
(28.14)

$$Fe(ClO_4)_3 + Na[O_2CMe] + K[HBpz_3] \rightarrow [Fe_2(HBpz_3)_2(\mu\text{-}O_2CMe)_2(\mu\text{-}I)] \qquad (28.8)$$

Citocromos P-450

Las *oxigenasas* son enzimas que insertan oxígeno en otras moléculas; una *monooxigenasa* inserta un átomo de oxígeno y una *dioxigenasa* inserta dos.

Los citocromos P-450 son metaloenzimas que funcionan como monooxigenasas catalizando la inserción de oxígeno en un enlace C–H de un hidrocarburo aromático o alifático, es decir, la conversión de RH en ROH. Dos ejemplos de la utilización biológica de esta reacción son el metabolismo de los fármacos y la síntesis de esteroides. El átomo de oxígeno viene del O_2: un átomo de O se inserta en el sustrato orgánico y el otro se reduce a H_2O.



(28.15)

El lugar activo de un citocromo P-450 es una unidad hemo y los datos estructurales para el complejo de citocromo P-450 con (1*S*)-alcanfor han confirmado la presencia de un residuo de cisteína coordinado axialmente. El lugar activo contiene un centro de Fe(III) con coordinación 5, representado esquemáticamente por la estructura **28.15**. En estado de reposo, el citocromo P-450 contiene un centro de Fe(III) de bajo espín. Los aductos de monóxido de carbono de los citocromos P-450 absorben a 450 nm y éste es el origen del nombre de la enzima. Se propone que el ciclo catalítico para la conversión de RH en ROH sigue la secuencia de etapas:

- unión del sustrato orgánico RH al lugar activo de la metaloenzima y pérdida de un ligando H_2O enlazado;
- reducción de un electrón de Fe(III) de bajo espín a Fe(II) de bajo espín;
- unión del O_2 para dar un aducto, seguido de la transferencia de un electrón del hierro para producir un complejo peroxo de Fe(III);
- aceptación de otro electrón para dar una especie {Fe(III)–O–O^-} que se protona a {Fe(III)–O–OH};
- protonación adicional y pérdida de H_2O dejando una especie {Fe(IV)=O} con el anillo de porfirina formalmente como un catión radical;
- transferencia del átomo de O oxo al sustrato RH unido y liberación de ROH con la consiguiente unión de un ligando H_2O al lugar activo de la metaloenzima que vuelve a tener Fe(III) de bajo espín.

Se cree que la inserción de O en el enlace C–H de RH implica un mecanismo radicalario.

28.4 Procesos redox biológicos

En esta sección veremos de qué manera lleva a cabo la Naturaleza la química redox en relación con las proteínas azules de cobre, proteínas hierro-azufre y citocromos; las etapas redox en el fotosistema II se describieron en la discusión que acompaña la Ecuación 21.53. Ya se han estudiado dos temas de importancia fundamental para la transferencia de electrones en la Naturaleza. El primero es el modo en que el potencial de reducción de un par redox metálico como Fe^{3+}/Fe^{2+} puede ser ajustado alteran-

do los ligandos coordinados con el centro metálico; recordemos los valores de E° para los pares redox Fe^{3+}/Fe^{2+} de la Tabla 7.1. El segundo es la discusión de la *teoría de Marcus-Hush* en la Sección 25.5; esta teoría se aplica a la transferencia electrónica en sistemas bioinorgánicos en los que la comunicación entre centros metálicos activos en redox puede darse a distancias relativamente grandes, como veremos en los siguientes ejemplos.

Proteínas azules de cobre

Hay tres clases de centros de cobre en las proteínas azules de cobre:

- Un centro tipo 1 se caracteriza por una absorción intensa en el espectro electrónico con $\lambda_{max} \approx 600$ nm y $\varepsilon_{max} \approx 100$ veces mayor que la de Cu^{2+} acuoso; la absorción se asigna a la transferencia de carga desde un ligando cisteína al Cu^{2+}. En el espectro EPR (el Cu^{2+} tiene un electrón desapareado) se observa un estrecho desdoblamiento hiperfino†.
- Un centro tipo 2 exhibe las características de espectroscopía electrónica típicas de Cu^{2+} y el espectro EPR es el normal de un centro de Cu^{2+} en un complejo de coordinación sencillo.
- Un centro tipo 3 presenta una absorción con $\lambda_{max} \approx 330$ nm y existe como un par de centros de Cu(II) acoplados de manera antiferromagnética para dar un sistema diamagnético; de ahí que no haya indicios de espectroscopía EPR. La unidad Cu_2 puede funcionar como un centro de transferencia de dos electrones y está implicada en la reducción del O_2.

Las proteínas azules de cobre contienen como mínimo un centro de Cu tipo 1 y las de esta clase incluyen *plastocianinas* y *azurinas*. Las plastocianinas están presentes en plantas superiores y algas verdeazuladas, en las que transportan electrones entre los fotosistemas I y II (*véase* anteriormente). La cadena de proteína en una plastocianina comprende entre 97 y 104 residuos de aminoácido (normalmente 99) y tiene $M_r \approx 10\,500$. Las azurinas se encuentran en algunas bacterias e intervienen en el transporte de electrones en la conversión de $[NO_3]^-$ en N_2. Normalmente, la cadena de proteína contiene 128 o 129 residuos de aminoácido ($M_r \approx 14\,600$).

Los datos estructurales de monocristales han proporcionado información valiosa sobre las proteínas azules de cobre con centros de Cu tipo 1. La Figura 28.10a muestra una representación de la cadena plegada de proteína de la plastocianina de la espinaca. El centro de Cu(II) está en una hendidura de la cadena, unido a un residuo Cys, uno Met y dos His (Figura 28.10b); el átomo S(Met) está considerablemente más lejos del centro de Cu(II) que el S(Cys). La Figura 28.10c muestra el esqueleto de la cadena de proteína en la azurina aislada de la bacteria *Pseudomonas putida*. El ambiente de coordinación del centro de Cu(II) se parece al que tiene en la plastocianina con Cu–S(Met) > Cu–S(Cys) pero además un átomo de O de un residuo Gly adyacente está implicado en una interacción de coordinación débil (Figura 28.10d). También se han llevado a cabo estudios estructurales con las formas reducidas de plastocianina y azurina. En cada caso la esfera de coordinación sigue siendo la misma excepto por los cambios en las longitudes de enlace Cu–L; normalmente, los enlaces se alargan en 5-10 pm al pasar de Cu(II) a Cu(I). Las esferas de coordinación observadas se puede considerar que se adaptan a *ambos*, Cu(I) y Cu(II) (*véase* [illegible]) facilitando así una rápida transferencia de electrones. Debe señalarse, no obstante, que en cada una de las estructuras estudiadas anteriormente *tres* átomos dadores están más estrechamente unidos que los restantes y esto indica que el enlace de Cu(I) es más favorable que el de Cu(II). Esto se ve respaldado por los elevados potenciales de reducción (medidos a pH 7) de plastocianina (+370 mV) y azurina (+308 mV).

Las *oxidasas* son enzimas que utilizan O_2 como aceptor de electrones.

Las proteínas azules multicobre incluyen *ascorbato oxidasa* y *lacasa*. Se trata de metaloenzimas que catalizan la reducción del O_2 a H_2O (Ecuación 28.9) y, al mismo tiempo, un sustrato orgánico (por ejemplo, un fenol) experimenta una oxidación de un electrón. El esquema global puede escribirse en la forma de la Ecuación 28.10; $R^{\cdot}$ experimenta polimerización.

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad (28.9)$$

$$4RH + O_2 \rightarrow 4R^{\cdot} + 2H_2O \qquad (28.10)$$

Los datos espectroscópicos concuerdan con la presencia de los tres tipos de posiciones de cobre en ascorbato oxidasa y lacasa, lo cual se confirmó por cristalografía en 1992 para la ascorbato oxidasa aislada de calabacines (*Cucurbita pepo medullosa*). La Figura 28.11 muestra una unidad de ascorbato oxidasa en la cual cuatro centros de Cu(II) se alojan en los pliegues de la cadena de proteína. Tres centros de Cu forman una disposición triangular (separaciones Cu···Cu no enlazantes de 340 pm para la interacción puente y 390 pm para las dos distancias Cu···Cu restantes). El cuarto átomo de Cu (un centro tipo 1) está a una distancia considerable (>1200 pm), pero indirectamente conectado a la unidad Cu_3 por la cadena de proteína. La esfera de coordinación del centro tipo 1 es análoga a la de la forma oxidada de la plastocianina (compárese la Figura 28.11c con la Figura 28.10b) con el metal unido a un residuo Met (Cu–S = 290 pm), un residuo Cys (Cu–S = 213 pm) y dos grupos His. La unidad Cu_3 está situada entre ocho residuos His (Figura 28.11) y puede subdividirse en centros de Cu tipo 2 y tipo 3. El centro tipo 2 está coordinado por dos grupos His y por un ligando H_2O o un $[OH]^-$ (los datos experimentales no pueden distinguirlos). El centro tipo 3 consiste en dos átomos de Cu con un puente de O^{2-} o $[OH]^-$; los datos magnéticos demuestran que estos centros de Cu tienen acoplamiento antiferromagnético. La reducción del O_2 tiene lugar en una posición Cu_3 tipo 2/tipo 3 y el remoto centro de Cu tipo 1 actúa como principal aceptor de electrones, eliminándolos del sustrato orgánico; los detalles del mecanismo no se comprenden.

La lacasa se ha aislado de árboles de la laca (por ejemplo, *Rhus vernifera*) y de diferentes hongos. La estructura cristalina

† Para detalles sobre espectroscopía EPR, *véase* por ejemplo: R. V. Parish (1990), *NMR, NQR, EPR and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester.

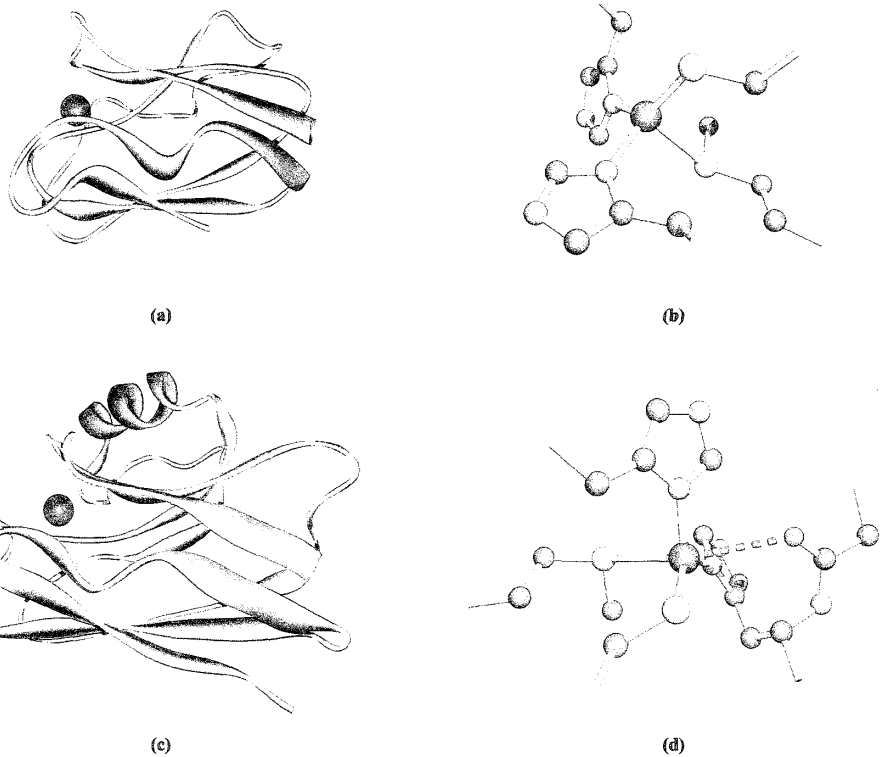


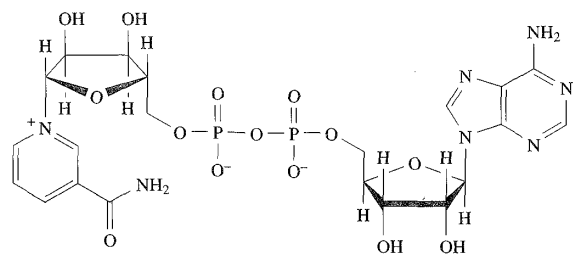
Fig. 28.10 Estructura de la plastocianina de la espinaca: (a) esqueleto de la cadena de proteína que muestra la posición del centro de Cu(II) y (b) esfera de coordinación del centro de Cu(II) que consiste en un residuo de metionina, uno de cisteína y dos de histidina. Estructura de la azurina de *Pseudomonas putida*: (c) esqueleto de la cadena de proteína que muestra la posición del centro de Cu(II) y (d) centro de Cu(II) coordinado por un residuo de metionina, uno de cisteína y dos de histidina; un átomo de O de un residuo de glicina adyacente a una de las histidinas interacciona débilmente con el centro metálico (línea roja discontinua). Se omiten los átomos de hidrógeno; código de colores: Cu, marrón; S, amarillo; C, gris; N, azul; O, rojo.

de la lacasa obtenida del hongo *Trametes versicolor* se dio a conocer en 2002 y confirma la presencia de una posición de cobre trinuclear con átomos de cobre tipo 2 y tipo 3 y una posición monocobre (tipo 1). La estructura de la posición de cobre trinuclear es similar a la de la ascorbato oxidasa (Figura 28.11). Sin embargo, el átomo de cobre tipo 1 en lacasa tiene coordinación 3 (plano trigonal y unido por un residuo Cys y dos His) y le falta el ligando axial presente en el centro de cobre tipo 1 de la ascorbato oxidasa. Se cree que la ausencia del ligando axial es responsable del ajuste del potencial de reducción en la metaloenzima. Las lacasas funcionan en un amplio rango de potenciales: +500 mV (frente a un electrodo normal de hidrógeno) es característico de una «lacasa de bajo potencial» y +800 mV es típico de una «lacasa de alto potencial». La lacasa de *Trametes versicolor* pertenece a esta última clase.

La cadena de transferencia de electrones mitocondrial

Las *mitocondrias* son lugares de las células en los que los combustibles biológicos de partida se convierten en energía.

Antes de continuar con el estudio de sistemas específicos de transferencia de electrones, examinaremos la *cadena de transferencia de electrones mitocondrial*, es decir, la cadena de reacciones redox que tienen lugar en las células vivas. Esto nos permitirá darnos cuenta de cómo encajan uno con otro los diferentes sistemas que estudiaremos posteriormente. Cada sistema transfiere uno o más electrones y funciona dentro de un pequeño intervalo de potenciales de reducción como se ve en la Figura 28.12; los diagramas **28.16** y **28.17** muestran la estructura de los coenzimas $[NAD]^+$ y FAD, respectivamente.



(28.16)

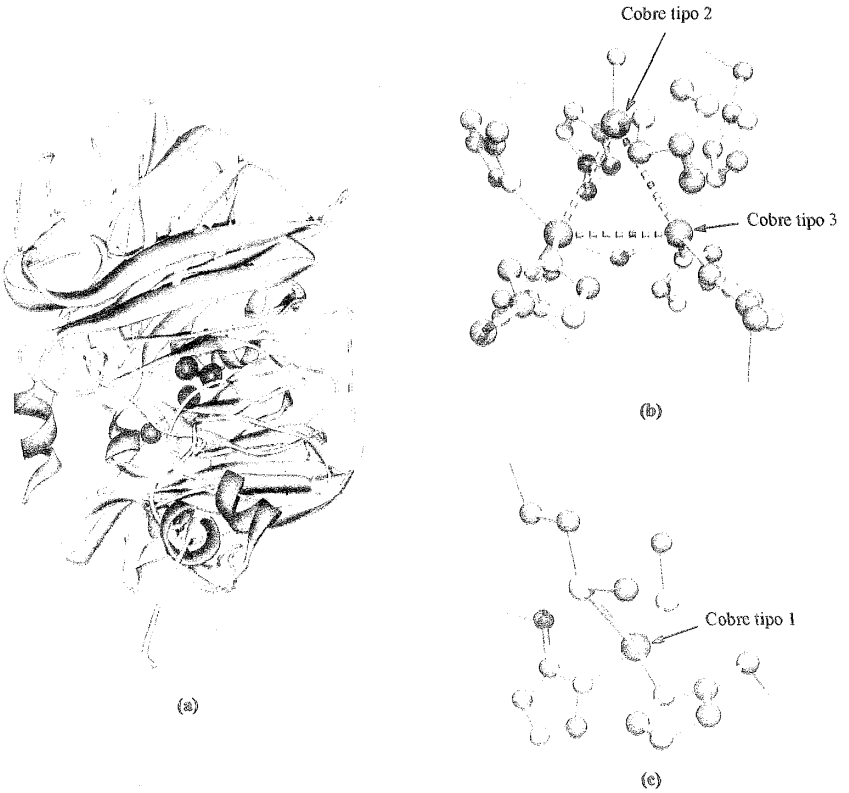
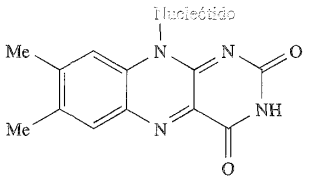


Fig. 28.11 (a) Representación de cinta de una unidad de ascorbato oxidasa aislada de calabacines (*Cucurbita pepo medullosa*). Se muestra la posición de los átomos de Cu tipo 1 (a la izquierda), tipo 2 y tipo 3. (b) Detalles de la unidad tricobre. Cada centro de Cu tipo 3 está unido al esqueleto de proteína por tres residuos His y el Cu tipo 2 está coordinado con dos residuos His. (c) El centro de Cu tipo 1 está coordinado con un residuo Cys, uno Met y dos His. Los átomos de hidrógeno se omiten; código de colores: Cu, marrón; S, amarillo; C, gris; N, azul; O, rojo.



(28.17)

En un extremo de la cadena de la Figura 28.12, la *citocromo c oxidasa* cataliza la reducción de O_2 a H_2O (Ecuación 28.9 para la cual $E' = +815$ mV). La escala E' (aplicable a medidas a pH 7) de la Figura 28.12 llega hasta -414 mV, que corresponde a la Reacción 28.11 a pH 7 y este intervalo de potenciales corresponde a los accesibles en condiciones fisiológicas.

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \qquad (28.11)$$

La mayor parte de las reacciones redox que implican moléculas orgánicas ocurren en el intervalo $0 \text{ mV} > E' > -400$ mV. La oxidación de un «combustible» biológico (por ejemplo, un carbohidrato) supone reacciones en las cuales los electrones pasan a

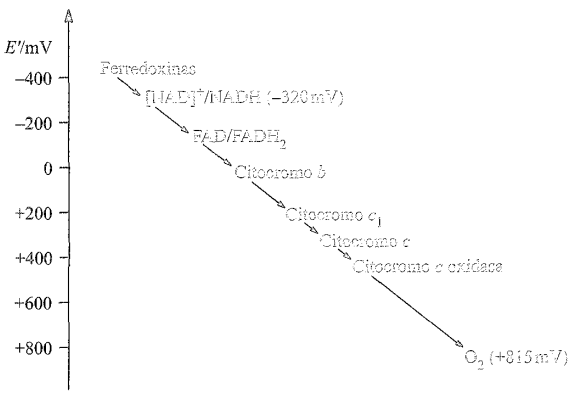
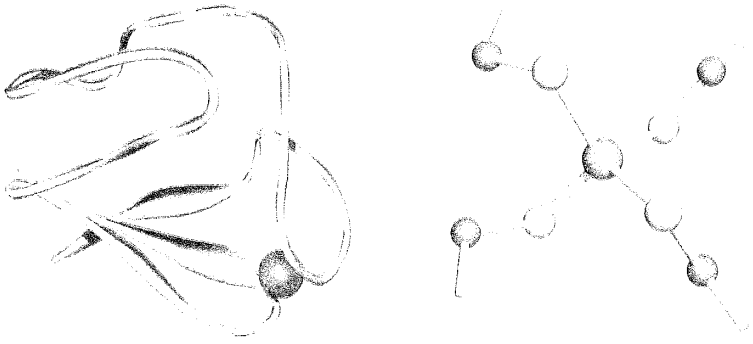


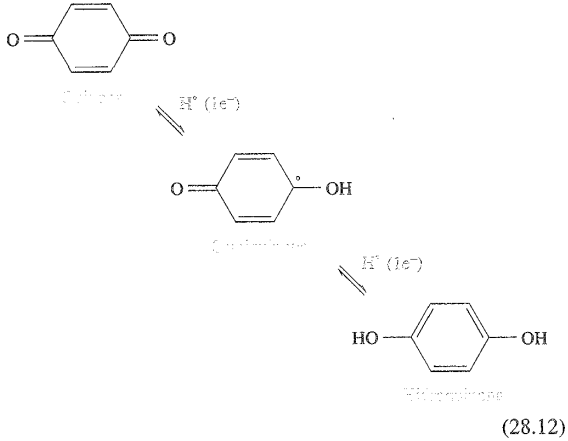
Fig. 28.12 Representación esquemática de parte de la cadena de transferencia de electrones mitocondrial; los potenciales de reducción, E', se miden en condiciones fisiológicas, pH 7, con respecto al electrodo estándar de hidrógeno a pH 7. Los potenciales de reducción citados en este capítulo son con respecto al electrodo estándar de hidrógeno a pH 7.



(a) (b)

Fig. 28.13 (a) Representación de cinta de la metaloproteína rubredoxina de la bacteria *Clostridium pasteurianum*. Se muestra la posición del átomo de Fe en el lugar activo. (b) Detalle del lugar activo que muestra la disposición tetraédrica de los residuos Cys que enlazan el centro de Fe. Los átomos de hidrógeno se omiten; código de colores: Fe, verde; S, amarillo; C, gris.

través de miembros de la cadena de transporte electrónico hasta que finalmente el H_2 y los electrones acceden al par $[NAD]^+$/NADH. La transferencia de electrones en *etapas* utilizando los pares redox proporcionados por los centros metálicos de las metaloproteínas es una característica esencial en los sistemas biológicos. No obstante, hay una falta de correspondencia: las oxidaciones y reducciones de las moléculas orgánicas implican normalmente procesos de dos electrones, mientras que los cambios redox en los centros metálicos suponen etapas de un electrón. Los mediadores en la cadena de transporte electrónico son las *quinonas*, moléculas orgánicas que pueden experimentar *ambos* procesos, de un electrón y de dos electrones (Ecuación 28.12).



(28.12)

En varios puntos de la cadena de transferencia de electrones mitocondrial, la liberación de energía está acoplada con la síntesis de ATP a partir de ADP (*véase* [illegible]) y esto proporciona un modo de almacenar energía en las células vivas.

Proteínas de hierro-azufre

La existencia de proteínas de hierro-azufre en nuestro actual ambiente *oxidante* tiene que atribuirse al hecho de que, en una fase de la evolución, el ambiente era *reductor*.† Las proteínas de hierro-azufre tienen un peso molecular relativamente bajo y contienen Fe(II) o Fe(III) de alto espín coordinado tetraédricamente con cuatro dadores *S*. Estos últimos son o bien S^{2-} (es decir, iones sulfuro discretos) o residuos Cys unidos al esqueleto de proteína; el azufre del sulfuro (pero no de la cisteína) puede liberarse como H_2S por acción de ácido diluido. Los centros FeS_4 se presentan por separado en las *rubredoxinas*, pero están combinados en unidades di-, tri- o tetrahierro en las *ferredoxinas*. Entre las funciones biológicas de las proteínas de hierro-azufre están los procesos de transferencia electrónica, fijación del nitrógeno, lugares catalíticos en las hidrogenasas y oxidación de NADH a $[NAD]^+$ en las mitocondrias (Figura 28.12).

Las *hidrogenasas* son enzimas que catalizan la reacción: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$.

Las proteínas de hierro-azufre más sencillas son las *rubredoxinas* ($M_r \approx 6000$) presentes en las bacterias. Las rubredoxinas contienen centros individuales de FeS_4 en los cuales todos los dadores *S* provienen de residuos Cys. La Figura 28.13 muestra la estructura de la rubredoxina aislada de la bacteria *Clostridium pasteurianum*. El metal está situado en una hendidura de la cadena de proteína plegada; los cuatros enlaces Fe–S(Cys) son de longitud similar (227-235 pm) y los ángulos de enlace S–Fe–S están en el intervalo 103-113°. El potencial de reducción del par Fe^{3+}/Fe^{2+} es sensible a la conformación de la cadena de proteína que forma la hendidura en la que está situada la unidad FeS_4. En consecuencia, se ha observado un rango de potenciales de reducción dependiendo del origen exacto de la rubredoxina, pero todos están próximos a 0 V, por ejemplo −58 mV para la rubredoxina de *Clostridium pasteurianum*. Las rubredoxinas funcionan como lugares de transferencia de un electrón, en los que el

† Para una discusión más completa, *véase* J. J. R. Fraústo da Silva and R. J. P. Williams (1991) *The Biological Chemistry of the Elements*, Oxford University Press, Oxford, p. 331.

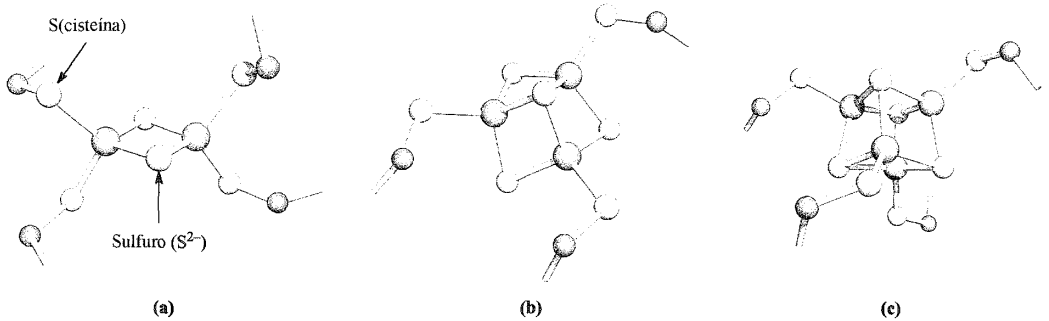


Fig. 28.14 Unidades hierro-azufre de las ferredoxinas caracterizadas estructuralmente por difracción de rayos X: (a) ferredoxina [2Fe–2S] de la espinaca (*Spinacia oleracea*), (b) ferredoxina [3Fe–4S] de la bacteria *Azotobacter vinelandii* y (c) ferredoxina [4Fe–4S] de la bacteria *Chromatium vinosum*. Los átomos de hidrógeno se omiten; código de colores: Fe, verde; S, amarillo; C, gris.

centro de hierro varía entre Fe(II) y Fe(III). Al oxidarse, la longitud de enlace Fe–S se acorta en ≈ 5 pm.

Las *ferredoxinas* se encuentran en bacterias, plantas y animales y son de varios tipos:

- las ferredoxinas [2Fe–2S] contienen dos centros de Fe formando puente con dos ligandos S^{2-}, la esfera de coordinación tetraédrica de cada metal se completa con dos residuos Cys (Figura 28.14a);
- las ferredoxinas [3Fe–4S] contienen tres centros de Fe y cuatro de S^{2-} organizados en una disposición aproximadamente cúbica con un vértice vacío; esta unidad está conectada al esqueleto de la proteína por residuos Cys (Figura 28.14b);
- las ferredoxinas [4Fe–4S] se parecen a las [3Fe–4S], pero contienen un grupo FeS(Cys) adicional que completa el núcleo aproximadamente cúbico del clúster (Figura 28.14c).

La ventaja de las ferredoxinas frente a las rubredoxinas en términos de química redox es que combinando varios centros de Fe muy cercanos se puede tener acceso a un mayor intervalo de potenciales de reducción. Conformaciones diferentes de las hendiduras de proteína que rodean los clústers Fe_xS_y afectan a las características estructurales detalladas de los núcleos del clúster y, por tanto, a sus potenciales de reducción, por ejemplo -420 mV para la ferredoxina [2Fe–2S] de la espinaca y -270 mV para la ferredoxina [2Fe–2S] adrenal. Una ferredoxina [2Fe–2S] actúa como un centro de transferencia de un electrón, pasando de un estado Fe(II)/Fe(II) en la forma reducida a un estado Fe(II)/Fe(III) cuando se oxida y viceversa. Las pruebas para las especies localizadas de valencia mixta vienen de los datos de espectroscopía EPR.

La ferredoxina [4Fe–4S] también transfiere un electrón y los potenciales de reducción típicos van aproximadamente de -300 a -450 mV, correspondientes a la Semirreacción 28.13. Hay que señalar que, en biología, nunca se tiene acceso a una ferredoxina [4Fe–4S] con *cuatro* centros de Fe(II).

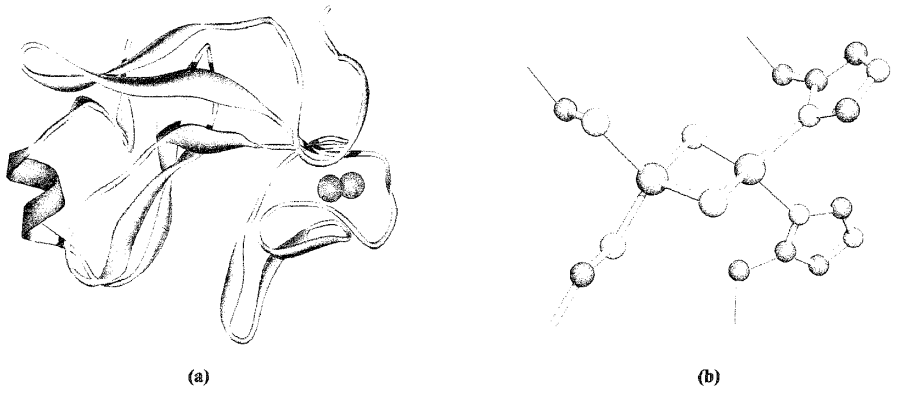
$$2\text{Fe(III)} \cdot 2\text{Fe(II)} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe(III)} \cdot 3\text{Fe(II)} \qquad (28.13)$$

Las dos especies representadas en la Ecuación 28.13 no poseen realmente centros localizados de Fe(II) y Fe(III), más bien los electrones están deslocalizados en el núcleo del clúster. Se puede imaginar la oxidación adicional a especies que son formalmente 3Fe(III) · Fe(II) y 4Fe(III). Mientras que la última no se consigue nunca en condiciones fisiológicas, 3Fe(III) · Fe(II) es la forma oxidada de HIPIP (*proteína de alto potencial*), es decir, 2Fe(III) · 2Fe(II) es la forma reducida de HIPIP o la forma oxidada de la ferredoxina. A diferencia de los potenciales de reducción de las ferredoxinas, los de HIPIP son *positivos*, por ejemplo $+360$ mV para HIPIP aislada de la bacteria *Chromatium vinosum*. Para una metaloproteína dada, las reacciones redox que impliquen dos electrones y que conviertan en efecto una ferredoxina en HIPIP *no* tienen lugar.

Aunque nos hemos centrado en unidades estructurales individuales de rubredoxinas, ferredoxinas y HIPIP, debemos señalar que algunas metaloproteínas contienen más de una unidad Fe_xS_y. Por ejemplo, la ferredoxina aislada de *Azotobacter vinelandii* contiene unidades [4Fe–4S] y [3Fe–4S], siendo la separación Fe···Fe más cercana entre unidades ≈ 930 pm.

En la fotosíntesis oxigénica interviene el complejo citocromo b_6f que está formado por subunidades que incluyen el citocromo f con un hemo c, el citocromo b_6 con dos hemos b y la proteína de Rieske que es una proteína de alto potencial que contiene un clúster [2Fe–2S]. Esta última se distingue de una ferredoxina [2Fe–2S] en que tiene un centro de Fe unido a dos residuos His (y no Cys) (Figura 28.15). La proteína de Rieske es el lugar de transferencia electrónica en la oxidación de plastoquinol (una hidroquinona) a plastosemiquinona durante el cual se liberan protones. La proteína de Rieske tiene un potencial de reducción *positivo* ($+290$ mV) para la aislada de los cloroplastos de espinaca lo que contrasta con los valores *negativos* de las ferredoxinas [2Fe-2S]. La diferencia debe atribuirse a la coordinación con His frente a Cys de un centro de Fe.

Se han identificado tres tipos de *hidrogenasas* con hierro en bacterias reductoras de sulfato: las hidrogenasas NiFe, solo Fe y NiFeS catalizan la reducción reversible de H^+ a H_2 al final de la cadena electrónica. Se ha determinado la estructura cristalina de la hidrogenasa NiFe de la bacteria *Desulfovibrio gigas*. Contiene un clúster Fe_3S_4 y dos Fe_4S_4 además del lugar activo que es la unidad de NiFe mostrada en la Figura 28.16. Los dos átomos metálicos forman puente con un ligando S^{2-} y dos residuos Cys



(a) (b)

Fig. 28.15 (a) Estructura (mostrada en representación de cinta) de la proteína de Rieske del cloroplasto de la espinaca (*Spinacia oleracea*). Se muestra la posición del lugar activo que contiene Fe. (b) Detalle del lugar activo [2Fe–2S] en el cual un átomo de Fe está coordinado a dos residuos de Cys y el segundo está unido a dos residuos His. Los átomos de hidrógeno se omiten; código de colores: Fe, verde; S, amarillo; C, gris; N, azul.

y el centro de Ni está enlazado a dos residuos Cys adicionales. El centro de Fe está en posición aproximadamente octaédrica y los tres ligandos terminales se han asignado a un grupo SO y dos CO (o quizás $[CN]^-$). Los datos de espectroscopía infrarroja y espectrometría de masas apoyan esta asignación. Incluso en su estado oxidado, se propone que el ambiente de ligandos alrededor del centro de hierro hace que sea Fe(II) de bajo espín. Los datos estructurales también han revelado la presencia de un átomo de Mg cerca de la unidad NiFe. El centro de Mg está en posición octaédrica y está enlazado por residuos de proteína y moléculas de H_2O. El mecanismo a través del cual funciona el lugar activo no se conoce todavía.

La estructura cristalina de las hidrogenasas solo Fe de las bacterias *Clostridium pasteurianum* y *Desulfovibrio desulficans* ha sido determinada. Aunque se han dilucidado las principales características del lugar activo, quedan algunas dudas (*véase* a continuación). Además de dos unidades [4Fe–4S], la Fe-hidrogenasa contiene el poco común «clúster hidrógeno» que consiste en un clúster Fe_4S_4 formando un puente con una unidad Fe_2S_2 a través de un residuo Cys (Figura 28.17). Se propone que los dos átomos de S en este último forman parte de un puente propano-1,3-ditiolato cuyos átomos de C se muestran en la Figura 28.17. Cada átomo de Fe en la unidad Fe_2S_2 lleva dos ligandos terminales asignados, respectivamente, como CO y $[CN]^-$. Estas asignaciones están apoyadas por los datos de espectroscopía IR. Un ligando adicional (mostrado como un átomo de O en la Figura 28.17) forma un puente asimétrico entre los dos átomos de Fe. La identidad de este ligando es dudosa, pero se ha propuesto el H_2O para la hidrogenasa aislada de *D. desulficans*. En la estructura de la enzima de *C. pasteurianum*, el ligando puente se ha asignado a CO. El centro de Fe en la parte derecha de la Figura 28.17 se propone como centro catalítico primario en

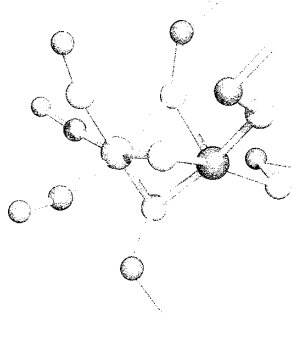


Fig. 28.16 Estructura del lugar activo en la hidrogenasa NiFe de la bacteria reductora de sulfato *Desulfovibrio gigas*. La identidad de los ligandos terminales sobre el Fe no es inequívoca (*véase* texto). Código de colores: Fe, verde; Ni, azul; S, amarillo; C, gris; O, rojo. Cada barra sin terminar representa la conexión de un aminoácido coordinado al esqueleto de proteína.

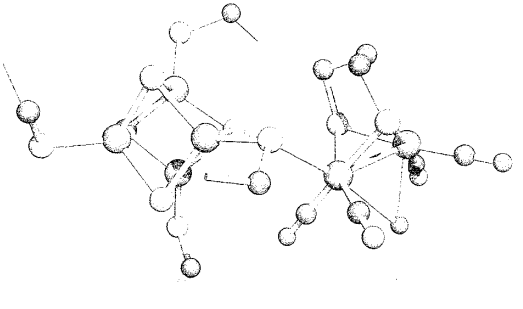


Fig. 28.17 Estructura del clúster hidrógeno en la Fe-hidrogenasa de *Desulfovibrio desulficans*. El clúster Fe_4S_4 tiene asociados cuatro residuos Cys, uno de los cuales forma puente con la unidad Fe_2S_2. El átomo de Fe de la derecha está insaturado por coordinación (*véase* texto). Código de colores: Fe, verde; S, amarillo; C, gris; N, azul; O, rojo. Cada barra sin terminar representa la conexión de un aminoácido coordinado al esqueleto de proteína.

el cual el H^+ se reduce a H_2. En la estructura de la Fe-hidrogenasa de *D. desulficans*, este centro de Fe está insaturado por coordinación (Figura 28.17). Por el contrario, este centro de Fe «vacío» en la hidrogenasa de *C. pasteurianum* está ocupado por un ligando H_2O terminal. Las diferencias de los detalles estructurales de los lugares activos en las Fe-hidrogenasas de *C. pasteurianum* y *D. desulficans* se explican considerando que la primera es un estado oxidado o en reposo mientras que la última representa un estado reducido. Una posible ruta para los protones en la enzima implica residuos Lys y Ser (*véase* Tabla 28.2) en el esqueleto de la proteína. Aunque un residuo Lys no está directamente coordinado con el centro de Fe activo, uno está unido por enlace de hidrógeno al ligando $[CN]^-$ unido al Fe. También se ha considerado el puente propano-1,3-ditiolato como potencial lugar dador/aceptor de protones. Los detalles del mecanismo no se han determinado todavía. Sin embargo, se ha demostrado que la adición de CO inhibe la actividad de la enzima. Los datos cristalográficos confirman que el CO se une al lugar del Fe que está insaturado por coordinación en la enzima de partida (Figura 28.17).

Desde finales de la década 1990 se ha producido un aumento repentino del interés por la investigación en el diseño y estudio de compuestos modelo adecuados para hidrogenasas NiFe y Fe-hidrogenasas. Entre ellos, compuestos de Fe(II) que contienen ligandos CO y $[CN]^-$ (*véase* el final de la [illegible]) y compuestos tales como **28.18** y **28.19**. Estructuralmente, el complejo **28.18** se parece mucho al lugar activo de la Fe-hidrogenasa (Figura 28.17), pero los intentos para estudiar las reacciones de **28.18** con H^+ conducen a la formación de material polimérico insoluble y catalíticamente inactivo. Por otra parte, el complejo **28.19** es un catalizador activo para la reducción de protón.

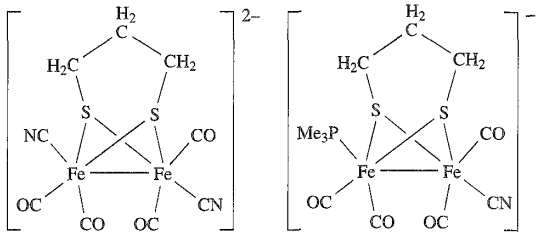
La fijación del nitrógeno por las bacterias supone la reducción del N_2 a NH_3 (Ecuación 28.14) catalizada por *nitrogenasas*; vinculada a este proceso está la hidrólisis del ATP que es un proceso que desprende energía.

$$N_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow 2NH_3 + H_2 \qquad (28.14)$$

Los estudios de proteínas nitrogenasa de las bacterias *Azotobacter vinelandii* y *Clostridium pasteurianum* han proporcionado detalles estructurales de las proteínas involucradas. Dos metaloproteínas forman el sistema nitrogenasa: una proteína de Fe que acopla la hidrólisis del ATP con la transferencia electrónica y una proteína FeMo que es responsable del enlace de N_2. El papel dual de estas proteínas puede resumirse en tres etapas:

- reducción de la proteína Fe;
- transferencia de un electrón de la proteína Fe a la proteína Fe-Mo en un proceso que implica también la hidrólisis del ATP;
- transferencia de electrón y H^+ al N_2.

La proteína Fe es un dímero y contiene un clúster de ferredoxina [4Fe–4S] sostenido por residuos Cys entre las dos mitades de la proteína. La posición de la ferredoxina está relativamente expuesta en la superficie de la proteína. La proteína FeMo contiene dos clústers diferentes de Fe denominados clúster P y cofactor FeMo; ambos están enterrados en la proteína. Los detalles de la estructura han quedado patentes por cristalografía de rayos X. En su estado reducido, el clúster P (Figura 28.18a) está formado por dos unidades [4Fe–4S] con un átomo de S común. Los cubanos [4Fe–4S] forman puente también con dos residuos Cys y cada uno de los cubanos está además conectado al esqueleto de la proteína por dos residuos Cys terminales. El clúster P actúa como un intermedio en la transferencia de electrones de la proteína Fe al cofactor FeMo. La química redox provoca cambios estructurales en el clúster P. Al pasar del estado reducido al oxidado, el clúster P se abre sustituyendo dos interacciones Fe–S(átomo compartido) por enlaces Fe–O(serina) y Fe–N(amida del esqueleto). La estructura del cofactor FeMo (Figura 28.18b) se ha desvelado por medio de estructuras cristalinas cada vez con mayor resolución. Consiste en una unidad



(28.18) (28.19)

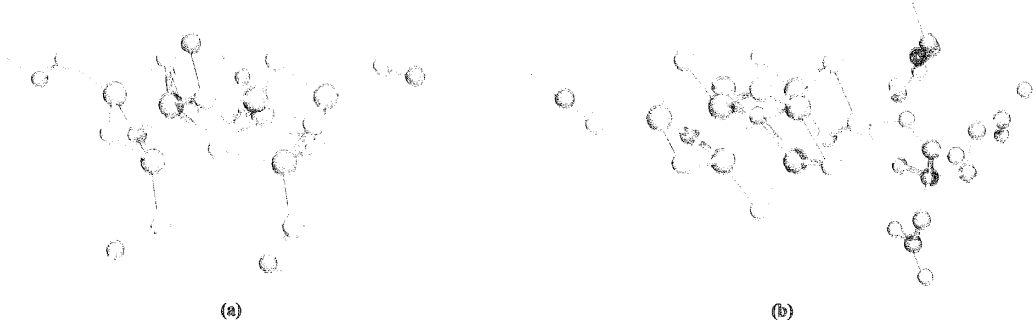
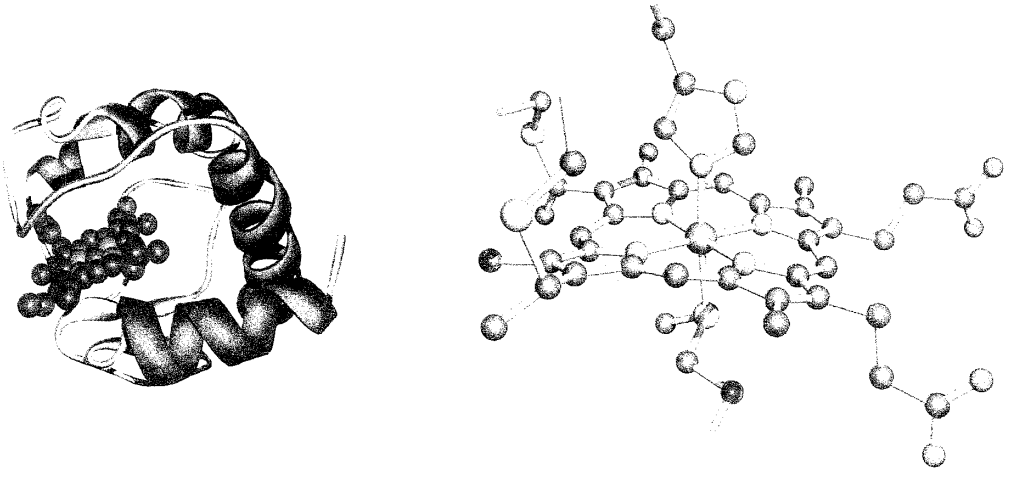


Fig. 28.18 Estructura de los dos tipos de unidad clúster presentes en la proteína nitrogenasa molibdeno-hierro aislada de *Azotobacter vinelandii*: (a) el clúster P en su estado reducido y (b) el cofactor FeMo. Código de colores: Fe, verde; Mo, gris pálido; S, amarillo; C, gris; N, azul; O, rojo. Cada barra sin terminar representa la conexión de un aminoácido coordinado al esqueleto de proteína.



(a) (b)

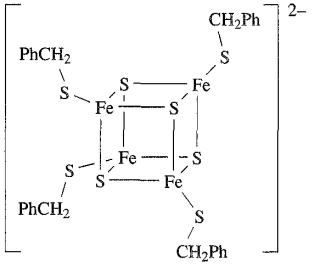
Fig. 28.19 (a) Cadena de proteína (mostrada en representación de cinta) del citocromo *c* de corazón de caballo que muestra la ubicación de la unidad hemo. (b) Ampliación de la esfera de coordinación de la posición del hierro que muestra los residuos unidos por enlace covalente a la cadena de proteína. Los átomos de hidrógeno se han omitido; código de colores: Fe, verde; S, amarillo; N, azul; C, gris; O, rojo.

[4Fe–3S] conectada por tres átomos de S puente a una unidad [3Fe–1Mo–3S]. Un átomo central con coordinación 6 (detectado por primera vez en 2002)† completa el diseño de cubano de cada unidad. La asignación inequívoca de este átomo basada en datos cristalográficos de densidad electrónica es difícil. Los posibles átomos son C, N, O y S y, entre ellos, el candidato favorito es el N. Esta asignación está apoyada en estudios teóricos. Cómo (o incluso, si) la presencia de este átomo central está conectada con la conversión de N_2 en NH_3 en la nitrogenasa, no se conoce todavía. El centro de Mo en el cofactor FeMo es aproximadamente octaédrico; está unido al esqueleto de proteína por un residuo His y está también coordinado con un ligando didentado homocitrato. La distancia más próxima entre los centros metálicos de los dos clústers metálicos en la proteína FeMo es 1400 pm, separación que se adapta a la transferencia electrónica (*véase* Sección 25.5). El modo en que las proteínas Fe y FeMo actúan juntas para catalizar la conversión de N_2 en NH_3 aún tiene que ser establecido.

Antes de dejar las proteínas de hierro-azufre, debemos mencionar la importante contribución que han hecho los estudios con modelos, especialmente antes de que se dispusiera de datos estructurales de rayos X para las proteínas. Para clústers discretos del tipo formado en la Reacción 28.15 y mostrado en el diagrama **28.20**, se pueden investigar propiedades magnéticas, de espectroscopía electrónica y electroquímicas, registrar espectros Mössbauer ^{57}Fe (*véase* Sección 2.12) y determinar datos estructurales precisos por difracción de rayos X. Trabajar con metaloproteínas es, por supuesto, mucho más difícil.

† *Véase*: O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard and D. C. Rees (2002) *Science*, vol. 297, p. 1696–«Proteína nitrogenasa MoFe a una resolución de 1.16 A: un ligando central en el cofactor FeMo».

$$FeCl_3 + NaOMe + NaHS + PhCH_2SH \rightarrow Na_2[Fe_4S_4(SCH_2Ph)_4] \quad (28.15)$$



(28.20)

El compuesto modelo **28.20** y complejos relacionados contienen centros de Fe de alto espín. Formalmente, hay dos Fe(II) y dos Fe(III) pero los datos espectroscópicos concuerdan con cuatro centros metálicos equivalentes y, por tanto, con la deslocalización de electrones en la jaula.

Citocromos

La Figura 28.12 mostraba que los *citocromos* son miembros de vital importancia en la cadena de transferencia de electrones mitocondrial; también son componentes esenciales en los cloroplastos de las plantas para la fotosíntesis. Los citocromos son proteínas hemo y la capacidad del centro de hierro para experimentar cambios reversibles Fe(III)⇌Fe(II) les permite actuar como centros de transferencia de un electrón. Se conocen muchos citocromos diferentes y el potencial de reducción del par Fe^{3+}/Fe^{2+} está ajustado por el ambiente que rodea la proteína. Los citocromos pertenecen a diferentes familias, por ejemplo citocromos *a*, citocromos *b* y citocromos *c* que se denotan según

los sustituyentes del grupo hemo. Vimos en la Sección 28.3 que en las proteínas hemo transportadoras de O_2, el «estado de reposo» contiene un centro de Fe(II) con coordinación 5 que se vuelve de coordinación 6 después de la captación del O_2. Por el contrario, los citocromos *b* y *c* que transfieren electrones contienen Fe con coordinación 6 que está presente como Fe(II) o Fe(III); hay muy poco cambio en la conformación del ligando cuando tiene lugar el proceso redox. La Figura 28.19 muestra la estructura del citocromo *c* aislado de corazón de caballo; compárese la estructura del hemo con la correspondiente a la hemoglobina (Figura 28.7). En el citocromo *c* la unidad hemo está unida al esqueleto de proteína a través de residuos axiales His y Met y a través de dos residuos Met que forman enlace covalente con el anillo de porfirina.

En la cadena de transferencia de electrones mitocondrial, el citocromo *c* acepta un electrón del citocromo c_1 y después lo transfiere a la citocromo *c* oxidasa (Ecuación 28.16). Finalmente, el electrón se utiliza en la reducción de cuatro electrones

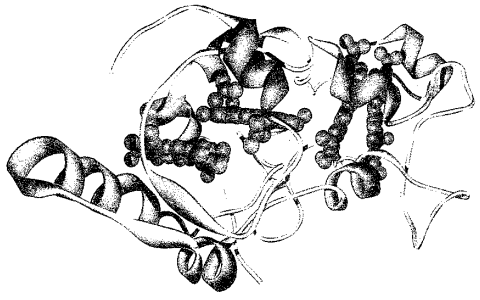


Fig. 28.20 Citocromo *c*554 aislado de *Nitrosomonas europaea*: cadena de proteína mostrada en representación cinta y las cuatro unidades hemo. Las distancias Fe····Fe entre las unidades hemo son ≈950 pm, 1220 pm y 920 pm.

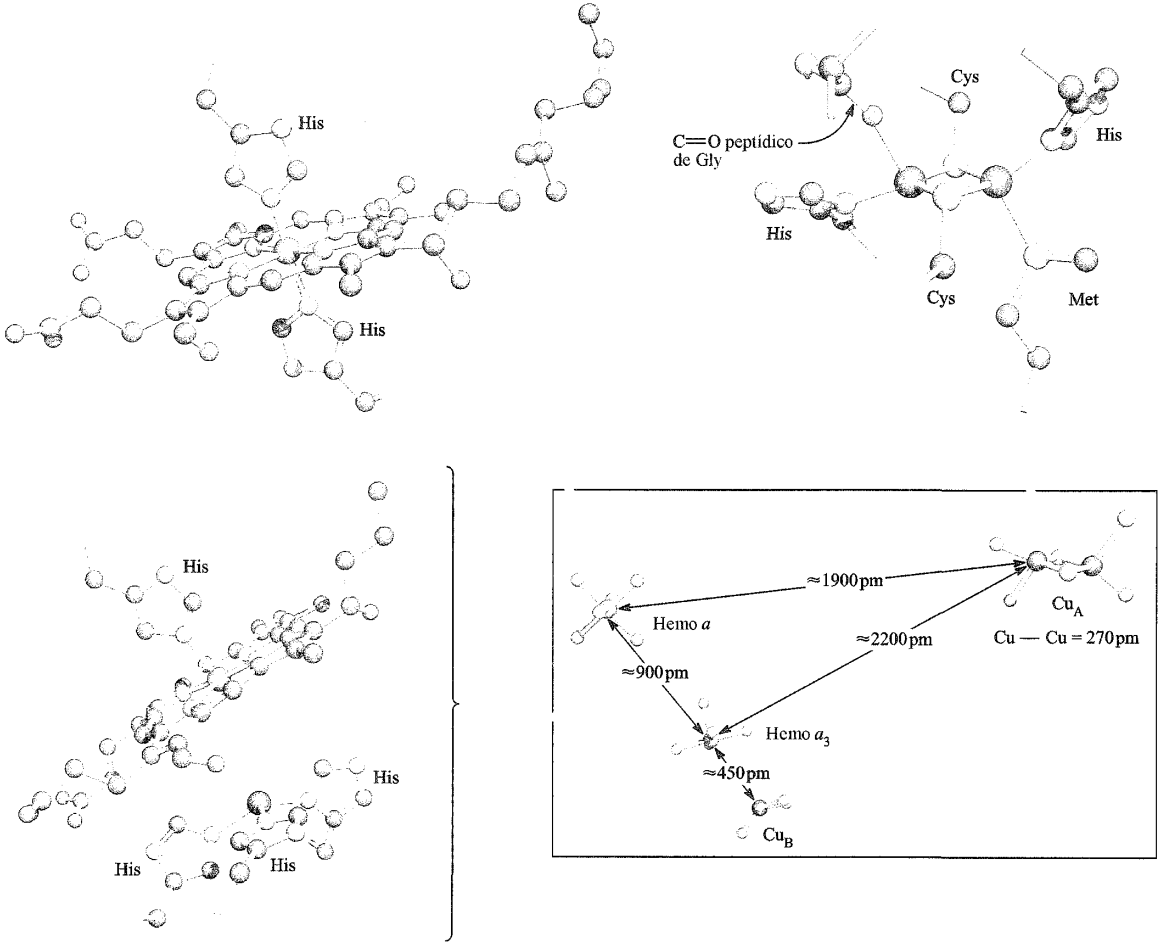
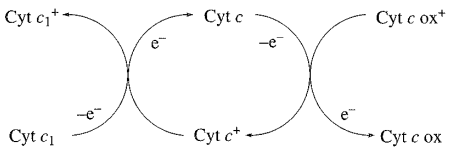


Fig. 28.21 Posiciones de Cu_A, Cu_B, hemo *a* y hemo a_3 en la citocromo *c* oxidasa extraída de músculo de corazón bovino (*Bos taurus*). El diagrama inferior de la derecha muestra la posición y orientación relativa de las posiciones del metal en la proteína; la ampliación de cada lugar muestra detalles de las esferas de los ligandos. Los átomos de hidrógeno se han omitido; código de colores: Cu, marrón; Fe, verde; S, amarillo; N, azul; C, gris; O, rojo.

de O_2 (*véase* a continuación). Las formas oxidadas de los citocromos en la Ecuación 28.16 contienen Fe(III) y las formas reducidas, Fe(II).



(28.16)

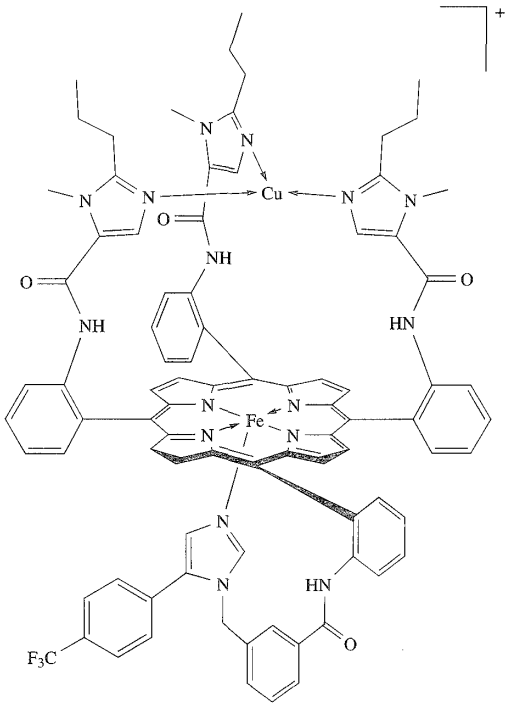
Se propone la transferencia de un electrón por efecto túnel a través de uno de los extremos expuestos de la unidad hemo (hay que recordar que el anillo de porfirina es conjugado). En relación con esto resulta instructivo examinar la disposición de las unidades hemo en el citocromo *c*554, una proteína tetrahemo aislada de la bacteria *Nitrosomonas europaea* y esencial para la vía de nitrificación: el NH_3 se convierte en NH_2OH (catalizado por *amonio monooxigenasa*) que se oxida después a $[NO_3]^-$ (catalizado por *hidroxilamino oxidorreductasa*). La función del citocromo *c*554 es aceptar pares de electrones de la hidroxilamino oxidorreductasa y transferirlos, vía citocromo *c*552, a las oxidasas terminales. La estructura cristalina del citocromo *c*554 muestra que las cuatro unidades hemo están dispuestas en pares de tal manera que los anillos de porfirina están aproximadamente paralelos y sus extremos se solapan. Los pares adyacentes son entonces aproximadamente perpendiculares entre sí (Figura 28.20). Dichas disposiciones se han observado en otros citocromos multihemo y es de suponer que están organizadas para proporcionar vías eficaces de transferencia de electrones entre los extremos de los grupos hemo.

La naturaleza exacta de los lugares metálicos en la citocromo *c* oxidasa se resolvió en 1995. Este miembro terminal de la cadena de transferencia de electrones mitocondrial cataliza la reducción de O_2 a H_2O (Ecuación 28.9) y contiene cuatro centros metálicos activos (Cu_A, Cu_B, hemo *a* y hemo a_3) que acoplan la transferencia de electrones con el bombeo de protones. La transferencia de electrones implica las posiciones Cu_A y hemo *a*, siendo transferidos los electrones del citocromo *c* (Ecuación 28.16) al Cu_A y después al hemo *a*. Hemo a_3 y Cu_B proporcionan el lugar para la unión con O_2 y la conversión de O_2 en H_2O e intervienen en el bombeo de H^+ (cuatro por molécula de O_2) a través de la membrana interna de la mitocondria. Hasta 1995, las propuestas sobre la naturaleza de las posiciones metálicas se basaban en gran parte en datos espectroscópicos y en el hecho de que los centros $Cu_B\cdots$Fe(hemo a_3) tienen un fuerte acoplamiento antiferromagnético; esto último sugiere la posible presencia de un ligando puente. Los datos cristalográficos han aclarado ahora la incertidumbre, revelando las siguientes características estructurales:

- el Fe(hemo *a*) tiene coordinación 6, con dos residuos His en posición axial;
- el Cu_A es una posición dicobre formando puente con residuos Cys, con un núcleo Cu_2S_2 que no es distinto al de la ferredoxina [2Fe–2S];
- el Cu_B con coordinación 3 y el Fe(hemo a_3) con coordinación 5 están alejados ≈450 pm y *no* están conectados por un ligando puente.

La Figura 28.21 muestra los lugares metálicos activos en la forma oxidada de la citocromo *c* oxidasa y la relación espacial entre ellos; están situados en una proteína que tiene $M_r \approx 20\,000$ y que está formada por 13 subunidades polipeptídicas diferentes. Los estudios estructurales detallados de las cadenas de proteína han mostrado que un sistema con enlaces de hidrógeno que incorpora residuos en el esqueleto de proteína, cadenas laterales de propanoato hemo, y un residuo His unido a Cu_A puede proporcionar una «autopista» de transferencia de electrones entre Cu_A y hemo *a*.

Se han desarrollado muchos sistemas modelo para ayudar a comprender la transferencia de electrones y el enlace del O_2 por los citocromos. La etapa inicial en el ciclo catalítico en el que interviene la citocromo *c* oxidasa es la unión del O_2 al estado reducido del lugar activo Fe(hemo a_3)/Cu_B; éste contiene Fe(II) y Cu(I). La mayoría de los sistemas modelo se han centrado en complejos que implican un puente Fe–O_2–Cu o especies peroxo relacionadas. Sin embargo, los datos experimentales apoyan la formación de un complejo hemo-superóxido del tipo Fe(hemo a_3)O_2/Cu_B que contiene Fe(III) y Cu(I). La estructura **28.21** muestra un modelo para este sistema.[†] La reacción de **28.21** con O_2 se ha seguido por espectroscopía electrónica y se ha confirmado la formación de un complejo 1 : 1. El espectro Raman de resonancia del complejo presenta una absorción a 570 cm^{-1} asignada a ν(Fe–O) que se desplaza a 544 cm^{-1} cuando se utiliza $^{18}O_2$ marcado isotópicamente como fuente de dioxígeno. Esta absorción es característica de un ligando superóxido unido al Fe de la porfirina.



(28.21)

[†] *Véase*: J. P. Collman, C. J. Sunderland, K. E. Berg, M. A. Vance and E. I. Solomon (2003) *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, p. 6648 – «Pruebas espectroscópicas de un intermedio hemo-superóxido/Cu(I) en un modelo funcional para la citocromo *c* oxidasa».

Para terminar esta sección, debe señalarse que es el fuerte enlace de $[CN]^-$ a Fe(III) en los citocromos lo que hace que el cianuro sea tóxico.

Ejercicio de autoevaluación

En el complejo formado entre el complejo 28.21 y O_2, el marcaje isotópico del O_2 causa un desplazamiento de la absorción asignada a ν(Fe–O). Explicar por qué se produce este desplazamiento. [*Respuesta véase* Sección 2.9]

28.5 El ion Zn^{2+}: ácido de Lewis de la Naturaleza

En esta sección nos centramos en las enzimas que contienen Zn(II) *anhidrasa carbónica II* y *carboxipeptidasas A* y *G2*. Estas son algo diferentes a otros sistemas descritos hasta ahora. El zinc(II) no es un centro activo redox y por tanto no puede intervenir en procesos de transferencia de electrones. No obstante, es un centro metálico duro (*véase* [illegible]) y es ideal para la coordinación con dadores *N* y *O*. También es muy polarizable y la actividad de las metaloenzimas que contienen Zn(II) depende de la acidez de Lewis del centro metálico.

Anhidrasa carbónica II

La anhidrasa carbónica II humana (CAII) está presente en los glóbulos rojos de la sangre y cataliza la hidratación reversible del CO_2 (Reacción 28.17). Este proceso es lento ($k = 0.037\ s^{-1}$) pero es fundamental para la eliminación de CO_2 de los lugares de metabolismo activo; CAII aumenta la velocidad de hidrólisis en un factor de $\approx 10^7$ a pH fisiológico.

$$H_2O + CO_2 \rightleftharpoons [HCO_3]^- + H^+ \qquad (28.17)$$

La metaloproteína consiste en 260 aminoácidos y contiene un ion Zn^{2+} unido a tres residuos His en una hendidura de ≈ 1500 pm de profundidad; la esfera de coordinación tetraédrica se completa con un ion hidróxido (Figura 28.22a). El ambiente de la cadena peptídica alrededor del lugar activo es crucial para la actividad catalítica del mismo: el ligando $[OH]^-$ está unido por enlace de hidrógeno a un residuo de ácido glutámico adyacente y al grupo OH de un residuo de treonina adyacente (*véase* [illegible]). Próximo al centro de Zn^{2+} hay una hendidura hidrófoba que «captura» CO_2. El ciclo catalítico por el cual se hidroliza el CO_2 se muestra en la Figura 28.22b. Después de liberarse $[HCO_3]^-$, el ligando H_2O coordinado debe ser desprotonado para regenerar el lugar activo y el protón se transfiere, a través de una red de enlaces de hidrógeno, a un residuo His (*no* coordinado con Zn^{2+}) en la hendidura catalítica.

El lugar activo de CAII se ha estudiado utilizando como modelo un ligando tris(pirazolil)hidroborato (**28.22**) que imita los tres residuos de histidina que se unen al Zn^{2+} en la metaloenzima. Como Zn^{2+} es un ion metálico d^{10}, tolera una variedad de geometrías de coordinación. Sin embargo, los ligandos tris(pirazolil)hidroborato son trípode (*véase* [illegible]) y pueden forzar una coordinación tetraédrica en un complejo del tipo [Zn(**28.22**)X]. El complejo hidroxo **28.23** es uno de los comple-

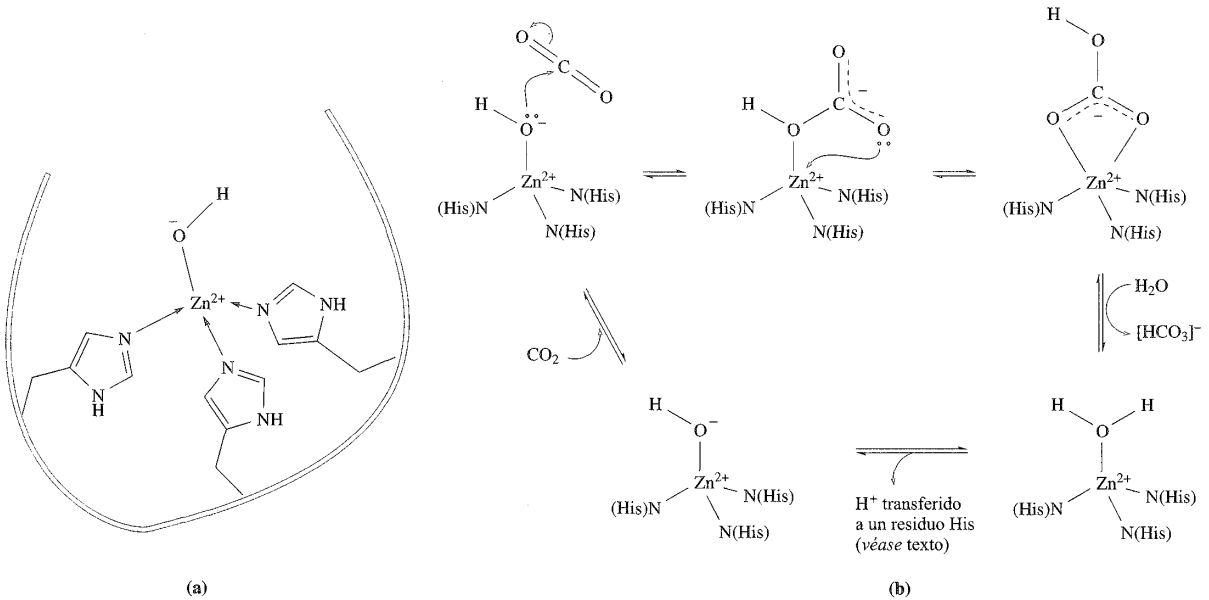
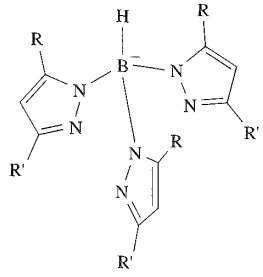
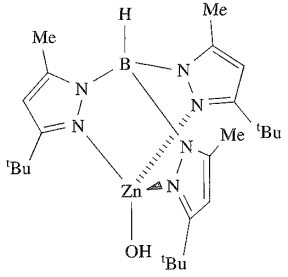


Fig. 28.22 (a) Representación esquemática del lugar activo en la anhidrasa carbónica II humana (CAII). (b) El ciclo catalítico para la hidratación de CO_2 catalizada por CAII.

jos tris(pirazolil)hidroborato estudiados como modelos para el lugar activo de CAII.



(28.22)



(28.23)

La protonación reversible del ligando coordinado $[OH]^-$ de CAII (Figura 28.22a) se imita en la reacción del complejo **28.23** con $(C_6F_5)_3B(OH_2)$ y la consiguiente desprotonación con Et_3N (Ecuación 28.18). La elección del ácido es importante ya que la base conjugada por lo general desplaza al ligando H_2O, como en la Reacción 28.19.

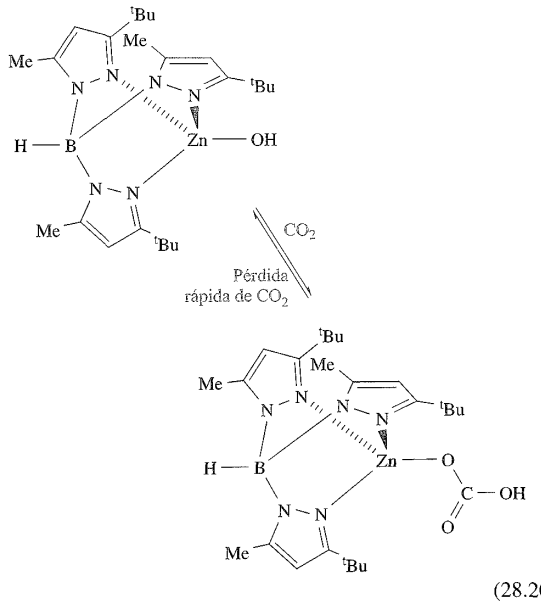
$$\text{LZn(OH)} + (C_6F_5)_3B(OH_2) \underset{Et_3N}{\rightleftharpoons} [\text{LZn}(OH_2)]^+[(C_6F_5)_3B(OH)]^- \quad (28.18)$$

(**28.23**)

$$\text{LZn(OH)} + \text{HX} \rightarrow \text{LZnX} + H_2O \quad (28.19)$$

(**28.23**)

El complejo **28.23** reacciona con CO_2 (Ecuación 28.20) y cataliza el intercambio de oxígeno entre CO_2 y H_2O (Ecuación 28.21). La última reacción es también catalizada por la anhidrasa carbónica.

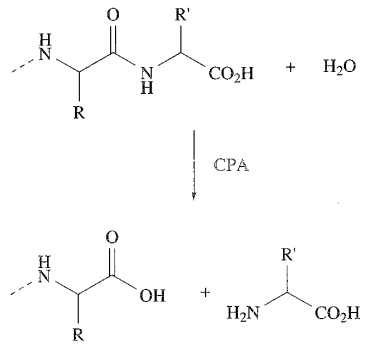


(28.20)

$$CO_2 + H_2{}^{17}O \rightleftharpoons CO(^{17}O) + H_2O \quad (28.21)$$

Carboxipeptidasa A

La carboxipeptidasa A (CPA) es una metaloenzima pancreática que cataliza la ruptura de un enlace peptídico en una cadena de polipéptido. El lugar de la ruptura es específico de dos maneras: ocurre en el aminoácido *C*-terminal (Ecuación 28.22) y presenta una elevada selectividad para los sustratos en los que el aminoácido *C*-terminal contiene un sustituyente grande alifático o Ph. Esto último surge de la presencia, cerca del lugar activo, de una hendidura hidrófoba en la proteína compatible con el alojamiento, por ejemplo, de un grupo Ph (*véase* a continuación).



(28.22)

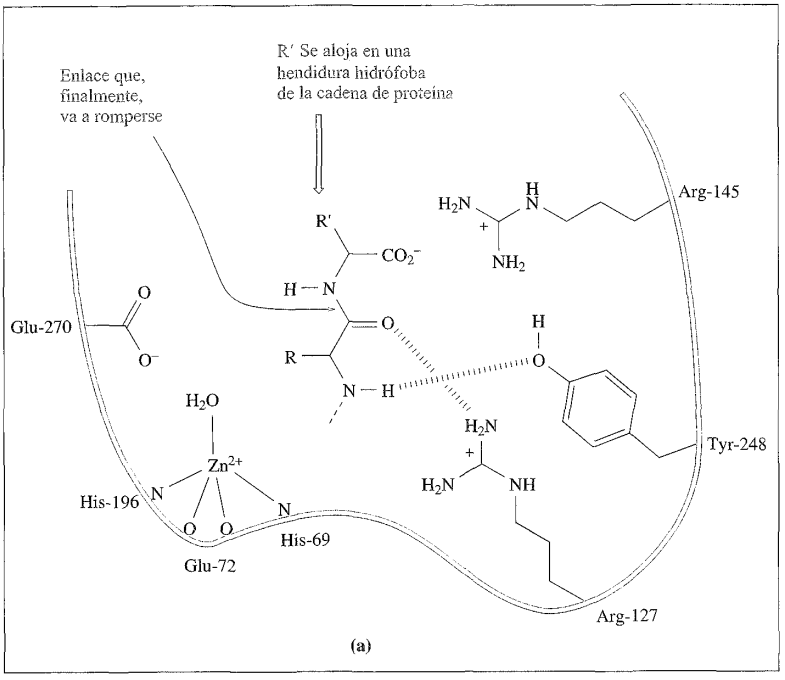
La carboxipeptidasa A es monomérica ($M_r \approx 34\,500$) y existe en tres formas (α, β y γ) que contienen 307, 305 y 300 aminoácidos respectivamente. Cerca de la superficie de la proteína hay una hendidura en la cual un ion Zn^{2+} está unido al esqueleto de la proteína por un residuo didentado Glu y dos His. Se completa una esfera de coordinación 5 con una molécula de agua (Figura 28.24a).

El mecanismo a través del cual transcurre la ruptura del enlace peptídico catalizada por CPA ha suscitado mucho interés en investigación y la ruta preferida actualmente es la que se muestra de manera esquemática en la Figura 28.23. En la primera etapa, el péptido que va a escindirse es «maniobrado» para colocarlo en posición cerca del lugar de Zn^{2+}; las interacciones dominantes sustrato-proteína involucradas en esta etapa (Figura 28.23a) son:

- formación de un puente salino entre el grupo carboxilato *C*-terminal del sustrato y el residuo Arg-145[†] con carga positiva;
- interacciones intermoleculares entre el grupo no polar R′ y los residuos de una hendidura hidrófoba en la cadena de proteína.

Estas interacciones pueden ser complementadas por la formación de enlaces de hidrógeno (mostrado en la Figura 28.23a) entre el grupo OH de Tyr-248 y el grupo N–H indicado en la figura y entre Arg-127 y el grupo C=O adyacente al lugar de escisión del péptido. Esta última interacción polariza el grupo carbonilo, activándolo para el ataque nucleófilo. El nucleófilo es el ligando H_2O coordinado con Zn^{2+}; la acidez de Lewis del ion

[†] Hasta ahora no habíamos incluido los números de los residuos pero, para mayor claridad, lo hacemos en esta discusión. Los residuos se numeran secuencialmente a lo largo de la cadena de proteína.



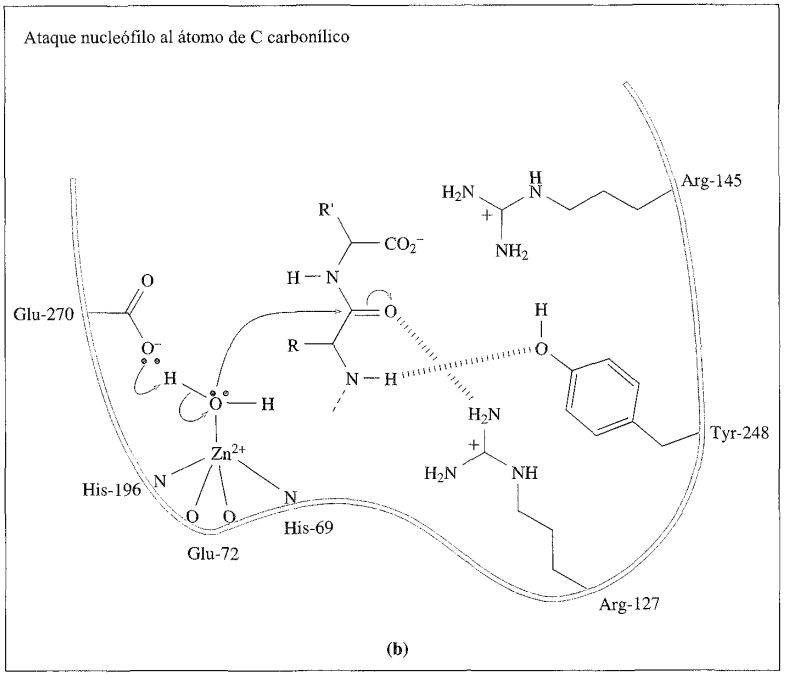
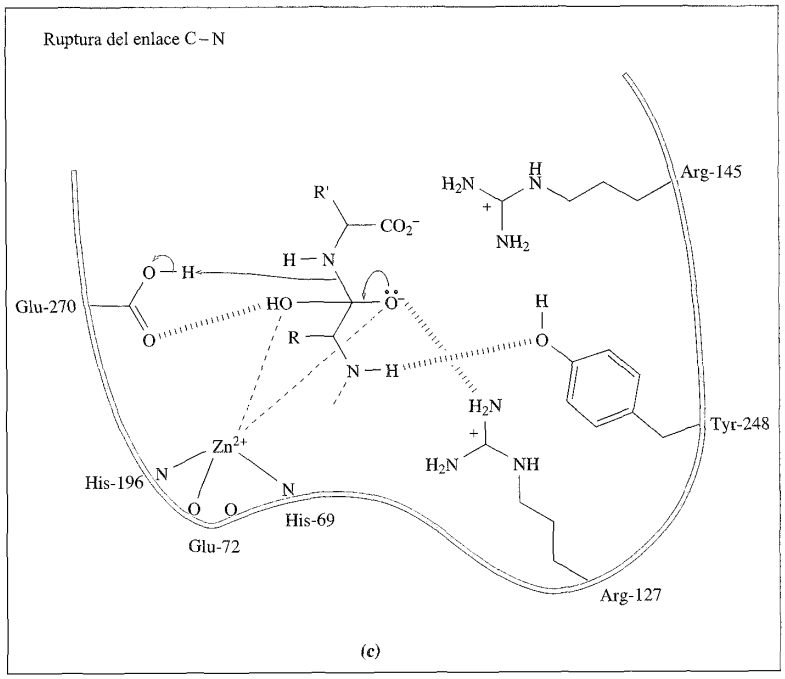


Fig. 28.23 Representación esquemática del mecanismo generalmente aceptado para la ruptura catalizada por CPA de un enlace peptídico *C*-terminal; *véase* para un diagrama más detallado de la esfera de coordinación del ion Zn^{2+}. La línea roja representa la cadena de proteína; solo se muestran los residuos mencionados en la discusión. Los diagramas no implican que un mecanismo sea concertado o no.



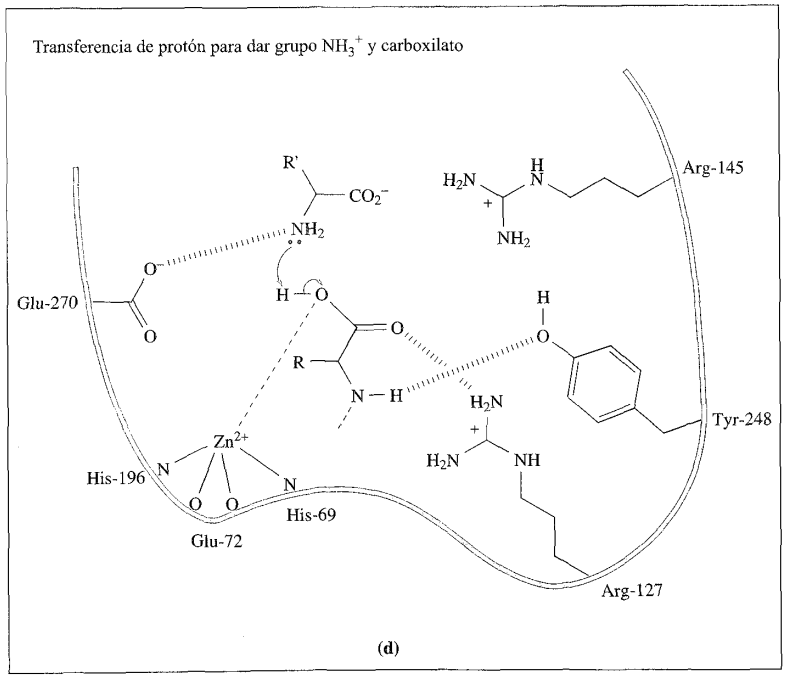


Fig. 28.23 Continuación.

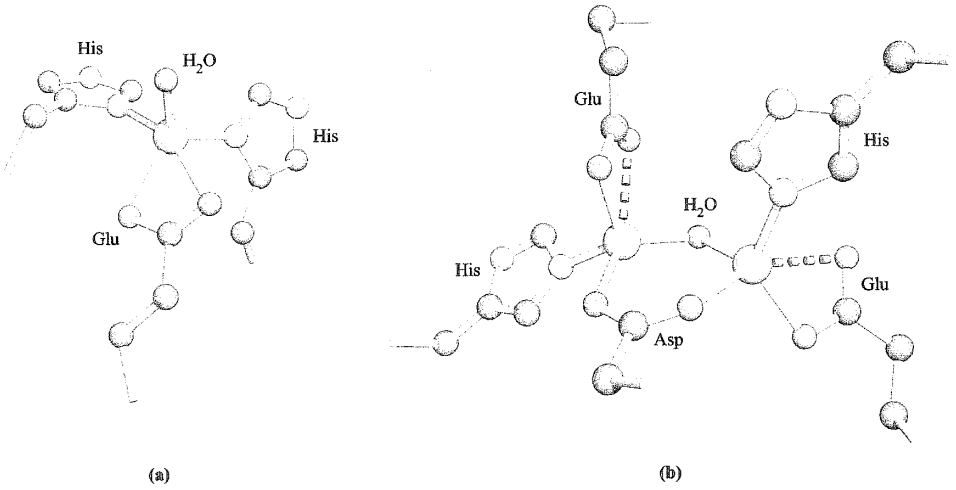


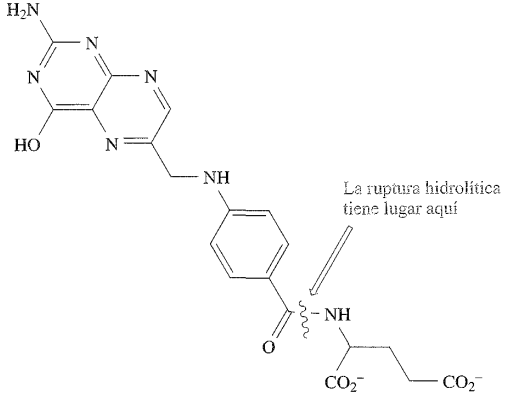
Fig. 28.24 Estructura de los lugares activos en (a) α-carboxipeptidasa A (CPA) aislada de páncreas bovino (*Bos taurus*) y (b) carboxipeptidasa G2 (CPG2) aislada de especies *Pseudomonas*; *véase* para las abreviaturas de aminoácidos. Código de colores: Zn, amarillo; C, gris; O, rojo; N, azul.

metálico polariza los enlaces O–H y (aunque ésta no es una propuesta única) es probable que el grupo carboxilato de Glu-270 ayude en el proceso eliminando H^+ del ligando H_2O (Figura 28.23b). La Figura 28.23c muestra la siguiente etapa en el mecanismo propuesto: ruptura del enlace peptídico C–N para la cual el H^+ previsiblemente lo proporciona Glu-270. Parece probable que el segundo H^+ necesario para la formación del grupo NH_3^+ del aminoácido terminal que sale venga del grupo CO_2H terminal de la parte que queda del sustrato (Figura 28.23d). La Figura 28.23c muestra Glu-72 unido de forma monodentada al centro de Zn^{2+} mientras que, en estado de reposo, se ha confirmado un modo didentado (Figura 28.23a). El cambio de coordinación dia monodentada parece estar asociado a la formación de la interacción $Zn^{2+}\cdots O\cdots H$(Arg-127) ilustrada en la Figura 28.23c, en la que el ion Zn^{2+} puede moverse hacia Arg-127 al producirse la interacción. Para completar el ciclo catalítico, un ligando H_2O vuelve a ocupar la posición vacante en el centro de Zn^{2+}. Los detalles sobre el mecanismo están basados en una serie de datos que incluyen estudios cinéticos y de mecánica molecular e investigación de especies de Co^{2+} sustituidas (*véase* más adelante).

Carboxipeptidasa G2

La familia de enzimas de las carboxipeptidasas también incluye la carboxipeptidasa G2 (CPG2) que cataliza la ruptura de glutamato *C*-terminal del folato (**28.24**) y de compuestos como el metotrexato (en el cual el grupo NH_2 sustituye al OH en el grupo pterina y NMe al NH en la unidad ácido 4-aminobenzoico).

El ácido fólico es necesario para el crecimiento y el desarrollo de tumores puede inhibirse utilizando fármacos para el tratamiento del cáncer que reduzcan los niveles de folatos. Los datos estructurales para la enzima CPG2 han proporcionado información valiosa que debe resultar de ayuda en el diseño de tales fármacos. La carboxipeptidasa G2 (aislada de bacterias del género *Pseudomonas*) es una proteína dimérica con $M_r \approx 41\,800$ por unidad. Cada monómero contiene dos dominios, uno que contiene el lugar activo y otro implicado estrechamente en la dimerización. A diferencia de la carboxipeptidasa A, el lugar activo de CPG2 contiene dos centros de Zn(II) separados 330 pm y formando puente con un residuo Asp y una molécula de agua (Figura 28.24b). Cada ion Zn^{2+} está coordinado además con residuos His y Glu de la cadena de proteína para dar un ambiente tetraédrico. La hendidura que contiene la unidad Zn_2 también contiene residuos de arginina y lisina (Tabla 28.2) que pueden intervenir en el enlace de la molécula sustrato, colocándola en la posición correcta para la interacción con el lugar catalítico.



(28.24)

Sustitución de ion zinc por ion cobalto

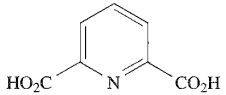
Un inconveniente práctico de trabajar con metaloproteínas que contienen Zn^{2+} es la configuración d^{10} del ion: el lugar metálico no puede ser investigado utilizando espectroscopía UV-VIS o EPR o por medidas magnéticas. Los estudios que suponen la sustitución de Zn^{2+} por Co^{2+} proporcionan un centro metálico adecuado para la investigación por técnicas espectroscópicas y magnéticas (Co^{2+} es un ion d^7) y se elige Co^{2+} porque:

- los radios iónicos de Co^{2+} y Zn^{2+} son casi iguales;
- Co^{2+} puede tolerar ambientes de coordinación similares al Zn^{2+};
- con frecuencia se puede sustituir Zn^{2+} en una proteína por Co^{2+} sin que haya una perturbación grande de la conformación de la proteína.

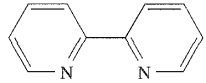
Un método típico de sustitución del ion metálico se muestra en el Esquema 28.23 en el cual el ligando L elimina el Zn^{2+} por complejación.

$$[PZn^{2+}] \xrightarrow{L} [AP] \xrightarrow{Co^{2+}} [PCo^{2+}] \qquad (28.23)$$

P = proteína en la metaloproteína; AP = apoproteína inactiva.



(28.25)



(28.26)

Por ejemplo, el tratamiento de la anhidrasa carbónica con **28.25** (o su base conjugada) tiene como resultado la eliminación de Zn^{2+} y la formación de la apoproteína catalíticamente inactiva. La reacción de la apoproteína con Co^{2+} da una enzima sustituida con cobalto, $[PCo^{2+}]$ que cataliza la hidratación de CO_2. De manera análoga, el ion Zn^{2+} puede ser eliminado de la carboxipeptidasa A por tratamiento con bpy (**28.26**) y, después de la inserción de Co^{2+}, se ve que la metaloenzima modelo $[PCo^{2+}]$ es activa (de hecho, más que la carboxipeptidasa A nativa) con respecto a la ruptura del péptido. Pueden llevarse a cabo investigaciones con $[PCo^{2+}]$ que son imposibles con enzimas de zinc nativas, por ejemplo los datos de espectroscopía electrónica proporcionan una comprensión de las geometrías de coordinación y la observación del espectro electrónico en función del pH indica si ligandos como H_2O están desprotonados o no.

Glosario

En este capítulo se han introducido los siguientes términos. ¿Sabes lo que significan?

- ❑ metales traza
- ❑ polipéptido
- ❑ proteína
- ❑ metaloproteína
- ❑ apoproteína
- ❑ ferritina
- ❑ transferrina
- ❑ sideróforo
- ❑ metalotioneína
- ❑ hemoproteína
- ❑ hemoglobina
- ❑ mioglobina
- ❑ hemocianina
- ❑ hemeritrina
- ❑ proteínas azules de cobre
- ❑ oxidasa
- ❑ hidrogenasa
- ❑ plastocianina
- ❑ azurina
- ❑ ascorbato oxidasa
- ❑ lacasa
- ❑ cadena de transferencia de electrones mitocondrial
- ❑ rubredoxina
- ❑ ferredoxina
- ❑ nitrogenasa
- ❑ citocromo
- ❑ citocromo *c*
- ❑ citocromo *c* oxidasa
- ❑ anhidrasa carbónica II
- ❑ carboxipeptidasa A
- ❑ carboxipeptidasa G2

Bibliografía adicional

La química bioinorgánica es un área que avanza rápido y a los lectores interesados en la misma se les aconseja que actualicen la siguiente bibliografía consultando las principales revistas químicas, en especial *Angewandte Chemie*, *Chemical Communications*, *Journal of the American Chemical Society*, *Nature*, *Science*, *Nature Structural Biology* y *Structure*.

Fuentes generales

I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard and J. S. Valentine (1994) *Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley – Un texto excelente y detallado, uno de los mejores disponibles actualmente.

J. A. Cowan (1997) *Inorganic Biochemistry: An Introduction*, 2nd edn, Wiley-VCH, New York – Texto actualizado que cubre un abanico más amplio de temas que en este capítulo y que incluye estudios monográficos.

D. E. Fenton (1995) *Biocoordination Chemistry*, Oxford University Press, Oxford – Libro de introducción escrito con claridad.

J. J. R. Fraústo da Silva and R. J. P. Williams (1991) *The Biological Chemistry of the Elements*, Oxford University Press, Oxford – Un libro detallado, excelente.

W. Kaim and B. Schwederski (1994) *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley-VCH, Weinheim – Texto detallado que cubre las funciones de elementos inorgánicos en los organismos vivos así como las aplicaciones en quimioterapia.

S. J. Lippard and J. M. Berg (1994) *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley – Uno de los textos modernos fundamentales que tratan de la química bioinorgánica.

Artículos más especializados que incluyen compuestos modelo

D. W. Christianson and C. A. Fierke (1996) *Accounts of Chemical Reearch*, vol. 29, p. 331 – «Anhidrasa carbónica: evolución del lugar de unión del zinc por la Naturaleza y el diseño».

C. L. Drennan and J. W. Peters (2003) *Current Opinion in Structural Biology*, vol. 13, p. 220 – «Cofactores sorprendentes en las metaloenzimas».

M. C. Feiters, A. E. Rowan and R. J. M. Nolte (2000) *Chemical Society Reviews*, vol. 29, p. 375 – «De los análogos de citocromo P450 sencillos a los supramoleculares».

D. E. Fenton (1999) *Chemical Society Reviews*, vol. 28, p. 159 – Metalobiolugares y sus análogos sintéticos – convicción en la sinergia».

R. B. King, ed. (1994) *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester: los volúmenes 2 y 4 contienen revisiones detalladas de las proteínas de cobre y hierro, respectivamente.

J. G. Leigh, G. R. Moore and M. T. Wilson (1993) «Hierro biológico» en *Chemistry of Iron*, ed. J. Silver, Blackie, London, p. 181.

G. Parkin (2000) *Chemical Communications*, p. 1971 – «Química bioinorgánica del zinc: análogos sintéticos de enzimas de zinc que actúan como ligandos trípode».

A. K. Powell (1993) «Modelos para biomoléculas de hierro» en *Chemistry of Iron*, ed. J. Silver, Blackie, London, p. 244.

K. N. Raymond, E. A. Dertz and S. S. Kim (2003) *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 100, p. 3584 – «Enterobactina: arquetipo del transporte de hierro microbiano».

N. Romero-Isart and M. Vašák (2002) *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 88, p. 388 – «Avances en la estructura y la química de las metalotioneínas».

P. C. Wilkins and R. G. Wilkins (1987) *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 79, p. 195 – «Química de coordinación del lugar de hierro binuclear en la hemeritrina».

Problemas

28.1 Dar una breve descripción de: (a) péptido; (b) aminoácidos naturales; (c) metaloproteína; (d) apoproteína; (e) unidad hemo.

28.2 Explicar el almacenamiento y transporte de metaloproteínas en los mamíferos. ¿En qué se diferencia la absorción de hierro por los microorganismos aerobios de la de los mamíferos?

28.3 El complejo $[CrL_3]^{3-}$ donde $H_2L = 1,2\text{-}(HO)_2C_6H_4$ es un complejo modelo para la enterobactina. ¿Cómo se relaciona este modelo con la enterobactina y cuál es la razón de la sustitución de hierro por cromo?

28.4 Comentar las siguientes observaciones:
(a) Las tioneínas enlazan, por ejemplo, Cd^{2+} en hendiduras ricas en cisteína.
(b) $[Cu_4(SPh)_6]^{2-}$ es un modelo para la metalotioneína de Cu en levadura.
(c) Los derivados de imidazol y trispirazoilborato se utilizan a menudo como modelos para los lugares de unión de histidina.

28.5 (a) Describir brevemente el modo de unión del O_2 al centro de hierro en una unidad hemo de la hemoglobina. (b) ¿Qué son las porfirinas «valla» y por qué se utilizan en estudios con modelos para la unión del O_2 a mioglobina y hemoglobina? (c) La unión del O_2 a la hemoglobina presenta un efecto de «cooperatividad». ¿Qué significa esta afirmación? (d) ¿Por qué el cambio de la desoxihemoglobina a la forma oxi va acompañado por una disminución en el momento magnético observado?

28.6 Comparar los modos de unión del O_2 a los centros metálicos en (a) mioglobina, (b) hemeritrina y (c) hemocianina. Indicar las pruebas experimentales disponibles para apoyar las estructuras descritas.

28.7 Diferenciar entre centros de cobre tipo 1, tipo 2 y tipo 3 en las proteínas azules de cobre, haciendo una distinción tanto experimental como estructural.

28.8 Describir la estructura del lugar de cobre en la plastocianina y discutir los rasgos del centro metálico y del lugar de unión del metal que le permiten funcionar como un lugar de transferencia de electrones.

28.9 La ascorbato oxidasa contiene cuatro centros de cobre. Describir su ambiente de coordinación y clasificar los centros como tipo 1, 2 o 3. ¿Cuál es la función de la ascorbato oxidasa y cómo facilitan los centros de cobre esa función?

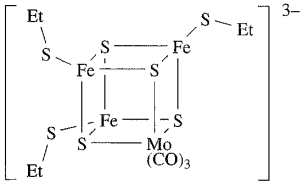
28.10 Comentar las siguientes observaciones:
(a) Las «proteínas azules de cobre» no siempre son azules.
(b) Dos metaloproteínas diferentes, ambas contienen ferredoxinas [4Fe–4S] unidas a la cadena de proteína por ligandos Cys, exhiben potenciales de reducción de +350 y +490 mV.
(c) La toxicidad del CO está asociada con la unión a la hemoglobina, pero la del $[CN]^-$ no.

28.11 ¿Qué es la cadena de transferencia de electrones mitocondrial y qué papel desempeñan las quinonas en dicha cadena?

28.12 Con frecuencia se utilizan compuestos modelo para las proteínas de hierro-azufre. Comentar la aplicabilidad de los siguientes modelos y los datos proporcionados.
(a) $[Fe(SPh)_4]^{2-}$ como modelo para la rubredoxina; los valores observados de μ_{ef} son 5.85 μ_B para la forma oxidada del compuesto modelo y 5.05 μ_B para la forma reducida.

(b) $[Fe_2(\mu\text{-}S)_2(SPh)_4]^{2-}$ como modelo para el lugar activo de la ferredoxina de la espinaca.

(c) El compuesto **28.27** es un modelo para parte de los lugares activos en la nitrogenasa; el espectro Mössbauer de **28.27** es consistente con centros de Fe equivalentes, cada uno con un estado de oxidación de 2.67.



(28.27)

28.13 Para una proteína [4Fe–4S], es posible la siguiente serie de reacciones redox en la cual cada etapa es una reducción u oxidación de un electrón:

$$4Fe(III) \rightleftharpoons 3Fe(III) \cdot Fe(II) \rightleftharpoons 2Fe(III) \cdot 2Fe(II)$$

$$\rightleftharpoons Fe(III) \cdot 3Fe(II) \rightleftharpoons 4Fe(II)$$

(a) ¿Cuáles de estos pares son accesibles en condiciones fisiológicas? (b) ¿Qué par representa el sistema HIPIP? (c) ¿En qué se diferencian los potenciales redox de los sistemas HIPIP y ferredoxina [4Fe–4S] y cómo afecta a su función en la cadena de transferencia de electrones mitocondrial?

28.14 Comentar las similitudes y diferencias entre una ferredoxina [2Fe–2S] y la proteína de Rieske en términos de estructura y función.

28.15 (a) Dar una idea general de las similitudes y diferencias entre las unidades hemo de desoximioglobina y citocromo *c*.

(b) ¿Qué función desempeña el citocromo *c* en los mamíferos?

28.16 (a) ¿Cuál es la función de la citocromo *c* oxidasa?

(b) Describir los cuatro lugares activos que contienen metal en la citocromo *c* oxidasa y el modo en el que se propone que funcionan juntos para realizar el papel de la metaloproteína.

28.17 Dar una explicación de las siguientes observaciones (el apartado d presupone que se ha estudiado el Cuadro 28.2):

(a) tanto la hemoglobina como los citocromos contienen hierro hemo;

(b) la citocromo *c* oxidasa contiene más de un centro metálico;

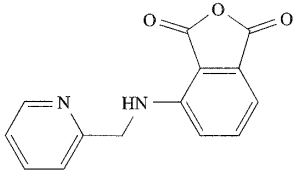
(c) cada subunidad de la desoxihemoglobina contiene Fe(II) con coordinación 5 pero en el citocromo *c* el centro de Fe tiene siempre coordinación 6;

(d) la nitroforina (NP1) enlaza NO reversiblemente.

28.18 Discutir el papel del Zn^{2+} como ejemplo de un ácido de Lewis actuando en un sistema biológico.

28.19 La hidrólisis del anhidrido de ácido **28.28** con $[OH]^-$ está catalizada por los iones Zn^{2+}. La ecuación de velocidad tiene la forma:

$$\text{Velocidad} = k[\mathbf{28.28}][Zn^{2+}][OH^-]$$



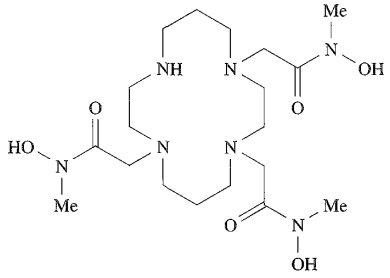
(28.28)

También se sabe que la adición de Zn^{2+} no acelera la hidrólisis con H_2O o el ataque con otros nucleófilos. Proponer un mecanismo para esta reacción.

28.20 ¿Por qué se utiliza la sustitución de metal para investigar el lugar de unión del metal en la anhidrasa carbónica? Analizar el tipo de información que podría aparecer de dicho estudio.

Problemas generales

28.21 El compuesto **28.29**, H_4L, es un modelo para el sideróforo desferrioxamina. Se une a Fe^{3+} para dar el complejo [Fe(HL)]. ¿Qué rasgo tiene en común **28.29** con la desferrioxamina? Sugerir una razón para la elección de la unidad macrociclo en el ligando **28.29**. Proponer una estructura para [Fe(HL)].



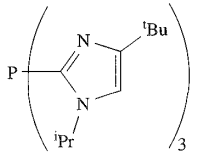
(28.29)

28.22 (a) La estructura de una proteína de bacteria dada a conocer en 2001 mostraba que el lugar activo contiene un clúster $Zn_4(Cys)_9(His)_2$. ¿A qué familia pertenece esta metaloproteína y por qué es atípico el lugar de enlace?

(b) El citocromo P-450 es una monooxigenasa. Explicar brevemente su función, prestando atención a la estructura del lugar activo. Construir un ciclo catalítico

que describa la monooxigenación de un sustrato orgánico RH.

28.23 El compuesto **28.30** reacciona con $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ para dar un complejo $[Zn(\mathbf{28.30})(OH)]^+$ que es un modelo para el lugar activo de la anhidrasa carbónica. Proponer una estructura para este complejo. Decir qué propiedades posee **28.30** que (a) imitan el lugar de coordinación en la anhidrasa carbónica y (b) controlan la geometría de coordinación alrededor del ion Zn^{2+} en el complejo modelo.



(28.30)

28.24 (a) Comentar la relevancia de estudiar complejos tales como $[Fe(CN)_4(CO)_2]^{2-}$ y $[Fe(CO)_3(CN)_3]^-$ como modelos para los lugares activos de hidrogenasas Ni-Fe y solo Fe.

(b) Describir la estructura del cofactor FeMo de la nitrogenasa. Hasta 2002, cuando se localizó un ligando central en el cofactor FeMo, se proponía que la unión del N_2 podría producirse en los lugares de hierro con coordinación 3. Explicar por qué esta propuesta ya no es admisible.

28.25 (a) Mientras que la constante de estabilidad, K, para el equilibrio:

$$\text{Hemoglobina} + O_2 \rightleftharpoons (\text{Hemoglobina})(O_2)$$

es del orden de 10, la del equilibrio:

$$(\text{Hemoglobina})(O_2)_3 + O_2 \rightleftharpoons (\text{Hemoglobina})(O_2)_4$$

es del orden de 3000. Razonar dicha observación.

(b) El fotosistema II funciona en conjunción con el citocromo b_6f. La estructura cristalina del citocromo b_6f del alga *Chlamydomonas reinhardtii* ha sido determinada y uno de los cofactores presentes en este citocromo se muestra en la Figura 28.25. ¿Cuál es la función del fotosistema II? Identificar el cofactor mostrado en la Figura 28.25.

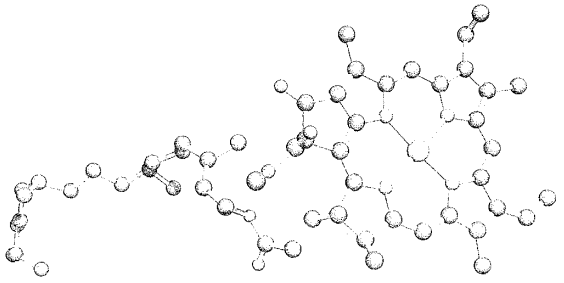


Fig. 28.25 Estructura para el Problema 28.25b. Código de colores: Mg, amarillo; C, gris; O, rojo; N, azul.

Apéndices

1 Letras griegas con la pronunciación

2 Abreviaturas y símbolos para cantidades y unidades

3 Tablas de caracteres seleccionadas

4 Espectro electromagnético

5 Isótopos radiactivos naturales y abundancia

6 Radio de van der Waals, metálico, covalente e iónico para los elementos del bloque *s*, *p* y primera fila del bloque *d*

7 Valores de electronegatividad de Pauling (χ^P) para elementos seleccionados de la tabla periódica

8 Configuración electrónica en el estado fundamental de los elementos y energía de ionización para las cinco primeras ionizaciones

9 Afinidad electrónica

10 Entalpía de atomización estándar ($\Delta_a H°$) de los elementos a 298 K

11 Potenciales de reducción estándar seleccionados (298 K)

Apéndice 1

Letras griegas con la pronunciación

Letra mayúscula	Letra minúscula	Pronunciación
A	α	alfa
B	β	beta
Γ	γ	gamma
Δ	δ	delta
E	ε	épsilon
Z	ζ	zeta
H	η	eta
Θ	θ	zeta
I	ι	iota
K	κ	kappa
Λ	λ	lambda
M	μ	mu
N	ν	nu
Ξ	ξ	xi
O	o	ómicron
Π	π	pi
P	ρ	ro
Σ	σ	sigma
T	τ	tau
Y	υ	ípsilon
Φ	ϕ	fi
X	χ	ji
Ψ	ψ	psi
Ω	ω	omega

Apéndice 2

Abreviaturas y símbolos para cantidades y unidades

Para estructuras de los ligandos, *véase* Tabla 6.7. Cuando un símbolo tiene más de un significado, el contexto de su uso debe aclarar el significado. Para más información sobre símbolos SI y nombres de unidades, *véase*:*Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry* (1993) IUPBAC, 2nd edn, Blackwell Science, Oxford.

a	área de la sección transversal
a_i	actividad relativa de un componente i
a_0	radio de Bohr del átomo de H
A	amperio (unidad de corriente)
A	absorbancia
A	factor de frecuencia (en la ecuación de Arrhenius)
A	constante de Madelung
A	número de masa (de un átomo)
A_r	masa atómica relativa
$A(\theta, \phi)$	función de onda angular
A (mecanismo)	mecanismo asociativo
Å	angstrom (unidad no SI de longitud, utilizada para distancias de enlace)
acacH	acetilacetona
ADP	difosfato de adenosina
aq	acuoso
Arg	arginina
Asp	ácido aspártico
atm	atmósfera (unidad no SI de presión)
ATP	trifosfato de adenosina
ax	axial
B	fuerza de campo magnético
B	parámetro de Racah
bar	bar (unidad de presión)
9-BBN	9-borabiciclo[3.3.1]nonano
bcc	cúbica centrada en el cuerpo
pe	punto de ebullición
bpy	2,2′-bipiridina
Bq	becquerel (unidad de radiactividad)
^{n}Bu	*n*-butilo
^{t}Bu	*terc*-butilo
c	coeficiente (en funciones de onda)
c	concentración (de una disolución)
c	velocidad de la luz
c-C_6H_{11}	ciclohexilo
C	constante de Curie
C	culombio (unidad de carga)
Ci	curie (unidad no SI de radiactividad)
C_n	eje de rotación de orden n
ccp	cúbica compacta
CFC	clorofluorocarbono
CFSE	energía de estabilización del campo cristalino
cm	centímetro (unidad de longitud)
cm^3	centímetro cúbico (unidad de volumen)
cm^{-1}	inverso de centímetro (número de onda)
conc	concentrado
Cp	ciclopentadienilo
cr	cristal
CT	transferencia de carga
CVD	deposición química en fase vapor
Cys	cisteína
d	distancia de enlace o separación internuclear
d-	dextro (*véase* Cuadro 19.2)
d	día (unidad no SI de tiempo)
D	entalpía de disociación de enlace
$\bar{D}$	entalpía de disociación de enlace media
D (mecanismo)	mecanismo disociativo
D	debye (unidad no SI de momento dipolar eléctrico)
Dcb (mecanismo)	mecanismo de base conjugada
dec	descomposición
DHA	9,10-dihidroantraceno
dien	1,4,7-triazaheptano (*véase* Tabla 6.7)
dil	diluido
dm^3	decímetro cúbico (unidad de volumen)
DME	dimetoxietano
DMF	*N*,*N*-dimetilformamida
$dmgH_2$	dimetilglioxima
DMSO	dimetilsulfóxido
ADN	ácido desoxirribonucleico
E	energía
E	operador identidad
E	término de entalpía de enlace
e	carga del electrón
e^-	electrón
AE	afinidad electrónica
E_a	energía de activación
E_{cel}	potencial de célula electroquímica

E^o	potencial de reducción estándar
$EDTAH_4$	ácido *N,N,N',N'*-etilendiaminotetraacético (*véase* Tabla 6.7)
en	1,2-etanodiamina (*véase* Tabla 6.7)
EPR	resonancia paramagnética electrónica
eq	ecuatorial
ESR	resonancia de espín electrónico
Et	etilo
eV	electrón-voltio
EXAFS	estructura fina de absorción de rayos X extendida
F	constante de Faraday
FAD	flavina adenina dinucleótido
fcc	cúbica centrada en las caras
FID	caída libre de la inducción
FT	transformada de Fourier
G	energía de Gibbs
g	gas
g	gramo (unidad de masa)
Glu	ácido glutámico
Gly	glicina
H	entalpía
h	constante de Planck
h	hora (unidad no SI de tiempo)
$[HBpz_3]^-$	trispirazolilborato
hcp	hexagonal compacta
HIPIP	proteína de alto potencial
His	histidina
HMPA	hexametilfosforamida (*véase* estructura 10.5)
HOMO	orbital molecular ocupado más alto
Hz	hercio (unidad de frecuencia)
hv	radiación de elevada frecuencia (para una reacción de fotolisis)
I	número cuántico de espín nuclear
i	centro de inversión
I_a (mecanismo)	mecanismo de intercambio asociativo
I_d (mecanismo)	mecanismo de intercambio disociativo
IE	energía de ionización
IR	infrarrojo
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
j	número cuántico interno
J	julio (unidad de energía)
J	constante de acoplamiento espín-espín
J	número cuántico interno total (resultante)
k	constante de fuerza
k	constante de velocidad
k	constante de Boltzmann
K	kelvin (unidad de temperatura)
K	constante de equilibrio
K_a	constante de disociación del ácido
K_b	constante de disociación de la base
K_c	constante de equilibrio expresada en función de la concentración
K_p	constante de equilibrio expresada en función de la presión parcial
K_{self}	constante de autoionización
K_{ps}	producto de solubilidad
K_w	constante de autoionización del agua
kg	kilogramo (unidad de masa)
kJ	kilojulio (unidad de energía)
kPa	kilopascal (unidad de presión)
L	número de Avogadro
L	número cuántico orbital total (resultante)
L	ligando
l	líquido
l	longitud
l	número cuántico orbital
l-	levo (*véase* Cuadro 19.2)
ℓ	longitud de camino óptico
CLOA	combinación lineal de orbitales atómicos
LED	diodo de emisión de luz
Leu	leucina
LFER	relación lineal de energía libre
LFSE	energía de estabilización del campo ligando
LGO	orbitales del grupo ligando
LMCT	transferencia de carga ligando a metal
Ln	lantánido
LUMO	orbital molecular sin ocupar más bajo
Lys	lisina
M	molaridad
m	masa
m	metro (unidad de longitud)
m^3	metro cúbico (unidad de volumen)
m_e	masa en reposo del electrón
m_i	molalidad
m_i^o	molalidad del estado estándar
m_l	número cuántico magnético
M_L	número cuántico magnético total (resultante)
m_s	número cuántico de espín magnético
M_S	número cuántico de espín magnético para un sistema multielectrónico
M_r	masa molecular relativa
Me	metilo
Mes	mesitilo ($2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2$)
Met	metionina
min	minuto (unidad no SI de tiempo)
MLCT	transferencia de carga metal a ligando
OM	orbital molecular
MOCVD	deposición química en fase vapor de organometálicos
mol	mol (unidad de cantidad)
pf	punto de fusión
Mt	megatonelada
N	factor de normalización
N	número de núclidos
n	neutrón
n	exponente de Born
n	número de (por ejemplo, moles)
n	número cuántico principal

n	parámetro de nucleofilia
$[NAD]^+$	nicotinamida adenina dinucleótido
NASICON	conductor superiónico de Na
nm	nanómetro (unidad de longitud)
RMN	resonancia magnética nuclear
oxH_2	ácido oxálico
P	presión
Pa	pascal (unidad de presión)
PES	espectroscopia fotoelectrónica
Ph	fenilo
phen	1,10-fenantrolina
pK_a	$-\log K_a$
pm	picómetro (unidad de longitud)
ppb	partes por billón
ppm	partes por millón
ppt	precipitado
Pr	propilo
^{i}Pr	*iso*-propilo
PVC	policloruro de vinilo
py	piridina
pzH	pirazol
q	carga puntual
Q	cociente de reacción
R	grupo alquilo o arilo general
R	constante molar de los gases
R	constante de Rydberg
R	resistencia
R-	notación Cahn-Ingold-Prelog para un enantiómero (*véase* Cuadro 19.2)
r	distancia radial
r	radio
$R(r)$	función de onda radial
r_{cov}	radio covalente
r_{ion}	radio iónico
r_{metal}	radio metálico
r_v	radio de van der Waals
RDS	etapa determinante de la velocidad
RF	radiofrecuencia
S	entropía
S	integral de solapamiento
S	número cuántico de espín total
S	constante de apantallamiento (o protección)
S-	notación Cahn-Ingold-Prelog para un enantiómero (*véase* Cuadro 19.2)
s	segundo (unidad de tiempo)
s	sólido
s	número cuántico de espín
s	factor de discriminación de la nucleofilia
S_n	eje de rotación impropio de orden n
S_N1cb (mecanismo)	mecanismo de base conjugada
Ser	serina
soln	disolución
solv	solvatado; disolvente
SQUID	dispositivo superconductor de interferencia cuántica
T	tesla (unidad de densidad de flujo magnético)
T	temperatura
T_c	temperatura crítica de un superconductor
T_C	temperatura de Curie
T_N	temperatura de Néel
t	tonelada (métrica)
t	tiempo
$t_{\frac{1}{2}}$	vida media
^{t}Bu	*terc*-butilo
THF	tetrahidrofurano
Thr	treonina
TMEDA	*N*,*N*,*N*′,*N*′-tetrametiletilendiamina
TMS	tetrametilsilano
TOF	frecuencia de rotación catalítica
TON	número de rotación catalítica
$tppH_2$	tetrafenilporfirina
tpy	2,2′:6′,2″-terpiridina
trien	1,4,7,10-tetraazadecano (*véase* Tabla 6.7)
Tyr	tirosina
U	energía interna
u	unidad de masa atómica
UV	ultravioleta
UV-VIS	ultravioleta-visible
V	diferencia de potencial
V	volumen
V	voltio (unidad de diferencia de potencial)
v	vapor
v	velocidad
EV	enlace de valencia
ve	electrones de valencia (en recuento de electrones)
VIS	visible
RPECV	repulsión entre los pares de electrones de la capa de valencia
[X]	concentración de X
a	año (unidad no SI de tiempo)
z	número de moles de electrones transferidos en una célula electroquímica
Z	número atómico
Z	frecuencia de colisión efectiva en disolución
Z_{ef}	carga nuclear efectiva
$\|z_-\|$	módulo de la carga negativa
$\|z_+\|$	módulo de la carga positiva
ZSM-5	un tipo de zeolita (*véase* Sección 26.7)
α	polarizabilidad de un átomo o ion
$[\alpha]$	rotación específica
β	constante de estabilidad
β^-	partícula beta
β^+	positrón
δ	desplazamiento químico
δ-	notación para un enantiómero (*véase* Cuadro 19.2)
δ^-	carga parcial negativa
δ^+	carga parcial positiva

Δ	cambio de
Δ-	notación para el enantiómero con sentido hacia la derecha (*véase* Cuadro 19.2)
$\triangle$	calor (en una reacción de pirolisis)
Δ_{oct}	desdoblamiento de energía en un campo cristalino octaédrico
Δ_{tet}	desdoblamiento de energía en un campo cristalino tetraédrico
ΔH^{o}	cambio de entalpía estándar
$\Delta H^{\ddagger}$	cambio de entalpía de activación
$\Delta_a H$	cambio de entalpía de atomización
Δ_c	cambio de entalpía de combustión
$\Delta_{EA} H$	cambio de entalpía asociado con la ganancia de un electrón
$\Delta_f H$	cambio de entalpía de formación
$\Delta_{fus} H$	cambio de entalpía de fusión
$\Delta_{hyd} H$	cambio de entalpía de hidratación
$\Delta_{ned} H$	cambio de entalpía para la formación de una red iónica
$\Delta_r H$	cambio de entalpía de reacción
$\Delta_{sol} H$	cambio de entalpía de disolución
$\Delta_{solv} H$	cambio de entalpía de solvatación
$\Delta_{vap} H$	cambio de entalpía de vaporización
ΔG^{o}	cambio energía de Gibbs estándar
$\Delta G^{\ddagger}$	energía de Gibbs de activación
$\Delta_f G$	camio de energía de Gibbs de formación
$\Delta_r G$	cambio de energía de Gibbs de reacción
ΔS	cambio de entropía
ΔS^{o}	cambio de entropía estándar
$\Delta S^{\ddagger}$	cambio de entropía de activación
$\Delta U(0\ K)$	cambio de energía interna a 0 K
$\Delta V^{\ddagger}$	volumen de activación
ε	coeficiente de extinción (o absorción) molar
ε_{max}	coeficiente de extinción molar correspondiente a un máximo de absorción (en un espectro electrónico)
ε_0	permitividad del vacío
ε_r	permitividad relativa (constante dieléctrica)
η	hapticidad de un ligando (*véase* Cuadro 18.1)
λ-	notación para un enantiómero (*véase* Cuadro 19.2)
λ	constante de acoplamiento espín-órbita
λ	longitud de onda
λ_{max}	longitud de onda correspondiente a un máximo de absorción (en un espectro electrónico)
Λ-	notación para el enantiómero con sentido hacia la izquierda (*véase* Cuadro 19.2)
μ	momento dipolar eléctrico
μ	masa reducida
μ	índice de refracción
μ(solo espín)	momento magnético de solo espín
μ_B	magnetón de Bohr
μ_{ef}	momento magnético efectivo
μ_i	potencial químico del componente i
μ_i^{o}	potencial químico estándar de i
μ-	ligando puente
ρ	densidad
σ	plano especular
τ_1	tiempo de relajación de espín (en espectroscopia RMN)
ν	número total de partículas producidas por molécula de soluto
ν	frecuencia
$\tilde{\nu}$	número de onda
ν_e	neutrino
χ	susceptibilidad magnética
χ_m	susceptibilidad magnética molar
χ	electronegatividad
χ^{AR}	electronegatividad de Allred-Rochow
χ^{M}	electronegatividad de Mulliken
χ^{P}	electronegatividadde Pauling
ψ	función de onda
Ω	ohmio (unidad de resistencia)
2c-2e	dos centros-dos electrones
3c-2e	tres centros-dos electrones
(+)-	notación para la rotación específica de un enantiómero (*véase* Cuadro 19.2)
(−)-	notación para la rotación específica de un enantiómero (*véase* Cuadro 19.2)
^{o} o $^{-\ominus}$	estado estándar
‡	complejo activado (denominado de «doble cruz»); estado de transición
^{o}	grado
$>$	mayor que
$\gg$	mucho mayor que
$<$	menor que
$\ll$	mucho menor que
$\geqslant$	mayor o igual que
$\leqslant$	menor o igual que
$\approx$	aproximadamente igual a
$=$	es igual a
$\neq$	no es igual a
$\rightleftharpoons$	equilibrio
$\propto$	proporcional a
$\times$	multiplicado por
∞	infinito
$\pm$	más o menos
$\sqrt{\ }$	raíz cuadrada de
$\sqrt[3]{\ }$	raíz cúbica de
$\lvert x \rvert$	módulo de x
Σ	sumatorio de
Δ	cambio de (por ejemplo, ΔH es «cambio de entalpía»)
$\angle$	ángulo
log	logaritmo en base 10 ($\log_{10}$)
ln	logaritmo natural, es decir, en base e ($\log_e$)
$\int$	integral de
$\frac{d}{dx}$	derivada con respecto a x
$\frac{\partial}{\partial x}$	derivada parcial con respecto a x

Apéndice 3

Tablas de caracteres seleccionadas

Las tablas de caracteres incluidas en este apéndice corresponden a algunos grupos puntuales comunes. Se dispone de tablas completas en muchos libros de física y química teórica, por ejemplo, *véase* bibliografía adicional del Capítulo 3.

C_1	E
A	1

C_1	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	−1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	−1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2, xy
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_{23}$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		$x^2 - y^2$
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	−1	R_z	
E_1	2	$2\cos 72°$	$2\cos 144°$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2\cos 144°$	$2\cos 72°$	0		$(x^2 - y^2, xy)$

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	−1	−1	z, R_z	xy
B_2	1	−1	1	−1	y, R_y	xz
B_3	1	−1	−1	1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	−1	z, R_x	
E	2	−1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

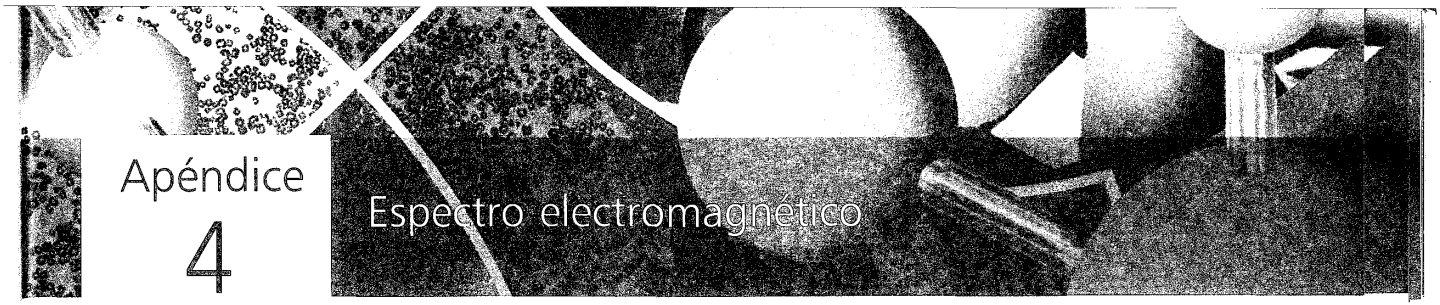
D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	(R_x, R_y)	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	(x, y)	

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$6S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1	
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1	(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0	
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1	

$C_{\infty v}$	E	$2C_\infty^\phi$	$\cdots$	$\infty\sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	$\cdots$	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	$\cdots$	−1	R_z	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2\cos 2\phi$	$\cdots$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2\cos 3\phi$	$\cdots$	0		
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		

$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty^\phi$	$\cdots$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty^\phi$	$\cdots$	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	$\cdots$	1	1	1	$\cdots$	1		$x^2 + y^2, z^2$
Σ_g^-	1	1	$\cdots$	−1	1	1	$\cdots$	−1	R_z	
Π_g	2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	2	$-2\cos\phi$	$\cdots$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Δ_g	2	$2\cos 2\phi$	$\cdots$	0	2	$2\cos 2\phi$	$\cdots$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		
Σ_u^+	1	1	$\cdots$	1	−1	−1	$\cdots$	−1	z	
Σ_u^-	1	1	$\cdots$	−1	−1	−1	$\cdots$	1		
Π_u	2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	−2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	(x, y)	
Δ_u	2	$2\cos 2\phi$	$\cdots$	0	−2	$-2\cos 2\phi$	$\cdots$	0		
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		



Apéndice 4

Espectro electromagnético

La frecuencia de la radiación electromagnética se relaciona con la longitud de onda por la ecuación:

$$\text{Longitud de onda } (\lambda) = \frac{\text{Velocidad de la luz } (c)}{\text{Frecuencia } (v)}$$

donde $c = 3.0 \times 10^8$ m s^{-1}.

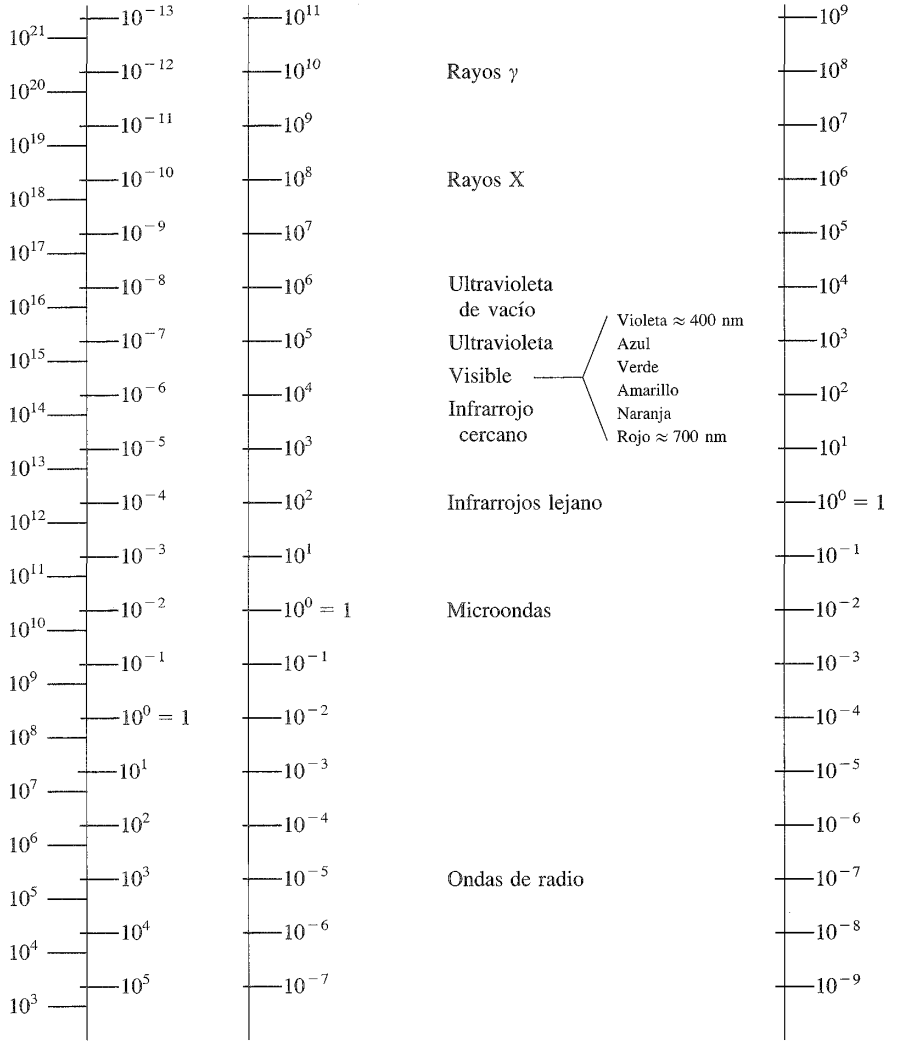
$$\text{Número de onda } (\bar{v}) = \frac{1}{\text{Longitud de onda}}$$

con unidades en cm^{-1} (pronunciado «centímetro menos uno»)

Energía (E) = constante de Planck (h) × Frecuencia (v) donde $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s

(continúa en la otra página)

La energía dada en la última columna está medida por mol de fotones.



Apéndice 5

Isótopos radiactivos naturales y abundancia

Datos de *WebElements* de Mark Winter. Puede obtenerse más información sobre núclidos radiactivos en la página web www.webelements.com

Elemento	Símbolo	Número atómico, Z	Número de masa del isótopo (% abundancia)
Actinio	Ac	89	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 224-229
Aluminio	Al	13	27(100)
Americio	Am	95	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 237-245
Antimonio	Sb	51	121(57.3), 123(42.7)
Argón	Ar	18	36(0.34), 38(0.06), 40(99.6)
Arsénico	As	33	75(100)
Astato	At	85	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 205-211
Bario	Ba	56	130(0.11), 132(0.10), 134(2.42), 135(6.59), 136(7.85), 137(11.23), 138(71.70)
Berquelio	Bk	97	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 243-250
Berilio	Be	4	9(100)
Bismuto	Bi	83	209(100)
Boro	B	5	10(19.9), 11(80.1)
Bromo	Br	35	79(50.69), 81(49.31)
Cadmio	Cd	48	106(1.25), 108(0.89), 110(12.49), 111(12.80), 112(24.13), 113(12.22), 114(28.73), 116(7.49)
Cesio	Cs	55	133(100)
Calcio	Ca	20	40(96.94), 42(0.65), 43(0.13), 44(2.09), 48(0.19)
Californio	Cf	98	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 246-255
Carbono	C	6	12(98.9), 13(1.1)
Cerio	Ce	58	136(0.19), 138(0.25), 140(88.48), 142(11.08)
Cloro	Cl	17	35(75.77), 37(24.23)
Cromo	Cr	24	50(4.345), 52(83.79), 53(9.50), 54(2.365)
Cobalto	Co	27	59(100)
Cobre	Cu	29	63(69.2), 65(30.8)
Curio	Cm	96	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 240-250
Disprosio	Dy	66	156(0.06), 158(0.10), 160(2.34), 161(18.9), 162(25.5), 163(24.9), 164(28.2)
Einstenio	Es	99	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 249-256
Erbio	Er	68	162(0.14), 164(1.61), 166(33.6), 167(22.95), 168(26.8), 170(14.9)
Europio	Eu	63	151(47.8), 153(52.2)
Fermio	Fm	100	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 251-257
Flúor	F	9	19(100)
Francio	Fr	87	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 210-227
Gadolinio	Gd	64	152(0.20), 154(2.18), 155(14.80), 156(20.47), 157(15.65), 158(24.84), 160(21.86)
Galio	Ga	31	69(60.1), 71(39.9)
Germanio	Ge	32	70(20.5), 72(27.4), 73(7.8), 74(36.5), 76(7.8)
Oro	Au	79	197(100)
Hafnio	Hf	72	174(0.16), 176(5.20), 177(18.61), 178(27.30), 179(13.63), 180(35.10)
Helio	He	2	3(<0.001), 4(>99.999)
Holmio	Ho	67	165(100)
Hidrógeno	H	1	1(99.985), 2(0.015)
Indio	In	49	113(4.3), 115(95.7)
Yodo	I	53	127(100)
Iridio	Ir	77	191(37.3), 193(62.7)
Hierro	Fe	26	54(5.8), 56(91.7), 57(2.2), 58(0.3)
Criptón	Kr	36	78(0.35, 80(2.25), 82(11.6), 83(11.5), 84(57.0), 86(17.3)
Lantano	La	57	138(0.09), 139(99.91)

Elemento	Símbolo	Número atómico, Z	Número masa del isótopo (% abundante)
Laurencio	Lr	103	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 253-262
Plomo	Pb	82	204(1.4), 206(24.1), 207(22.1), 208(52.4)
Litio	Li	3	6(7.5), 7(92.5)
Lutecio	Lu	71	175(97.41), 176(2.59)
Magnesio	Mg	12	24(78.99), 25(10.00), 26(11.01)
Manganeso	Mn	25	55(100)
Mendelevio	Md	101	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 247-260
Mercurio	Hg	80	196(0.14), 198(10.02), 199(16.84), 200(23.13), 201(13.22), 202(29.80), 204(6.85)
Molibdeno	Mo	42	92(14.84), 94(9.25), 95(15.92), 96(16.68), 97(9.55), 98(24.13), 100(9.63)
Neodimio	Nd	60	142(27.13), 143(12.18), 144(23.80), 145(8.30), 146(17.19), 148(5.76), 150(5.64)
Neón	Ne	10	20(90.48), 21(0.27), 22(9.25)
Neptunio	Np	93	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 234-240
Níquel	Ni	28	58(68.27), 60(26.10), 61(1.13), 62(3.59), 64(0.91)
Niobio	Nb	41	93(100)
Nitrógeno	N	7	14(99.63), 15(0.37)
Nobelio	No	102	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 250-262
Osmio	Os	76	184(0.02), 186(1.58), 187(1.6), 188(13.3), 189(16.1), 190(26.4), 192(41.0)
Oxígeno	O	8	16(99.76), 17(0.04), 18(0.20)
Paladio	Pd	46	102(1.02), 104(11.14), 105(22.33), 106(27.33), 108(26.46), 110(11.72)
Fósforo	P	15	31(100)
Platino	Pt	78	190(0.01), 192(0.79), 194(32.9), 195(33.8), 196(25.3), 198(7.2)
Plutonio	Pu	94	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 234-246
Polonio	Po	84	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 204-210
Potasio	K	19	39(93.26), 40(0.01), 41(6.73)
Praseodimio	Pr	59	141(100)
Promedio	Pm	61	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 141-151
Protactinio	Pa	91	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 228-234
Radio	Ra	88	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 223-230
Radón	Rn	86	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 208-224
Renio	Re	75	185(37.40), 187(62.60)
Rodio	Rh	45	103(100)
Rubidio	Rb	37	85(72.16), 87(27.84)
Rutenio	Ru	44	96(5.52), 98(1.88), 99(12.7), 100(12.6), 101(17.0), 102(31.6), 104(18.7)
Samario	Sm	62	144(3.1), 147(15.0), 148(11.3), 149(13.8), 150(7.4), 152(26.7), 154(22.7)
Escandio	Sc	21	45(100)
Selenio	Se	34	74(0.9), 76(9.2), 77(7.6), 78(23.6), 80(49.7), 82(9.0)
Silicio	Si	14	28(92.23), 29(4.67), 30(3.10)
Plata	Ag	47	107(51.84), 109(48.16)
Sodio	Na	11	23(100)
Estroncio	Sr	38	84(0.56), 86(9.86), 87(7.00), 88(82.58)
Azufre	S	16	32(95.02), 33(0.75), 34(4.21), 36(0.02)
Tántalo	Ta	73	180(0.01), 181(99.99)
Tecnecio	Tc	43	solo isótopos artificiales; rango de número de masa 95-99
Teluro	Te	52	120(0.09), 122(2.60), 123(0.91), 124(4.82), 125(7.14), 126(18.95), 128(31.69), 130(33.80)
Terbio	Tb	65	159(100)
Talio	Tl	81	203(29.52), 205(70.48)
Torio	Th	90	232(100)
Tulio	Tm	69	169(100)
Estaño	Sn	50	112(0.97), 114(0.65), 115(0.36), 116(14.53), 117(7.68), 118(24.22), 119(8.58), 120(32.59), 122(4.63), 124(5.79)
Titanio	Ti	22	46(8.0), 47(7.3), 48(73.8), 49(5.5), 50(5.4)
Wolframio	W	74	180(0.13), 182(26.3), 183(14.3), 184(30.67), 186(28.6)
Uranio	U	92	234(0.005), 235(0.72), 236(99.275)
Vanadio	V	23	50(0.25), 51(99.75)
Xenón	Xe	54	124(0.10), 126(0.09), 128(1.91), 129(26.4), 130(4.1), 131(21.2), 132(26.9), 134(10.4), 136(8.9)
Iterbio	Yb	70	168(0.13), 170(3.05), 171(14.3), 172(21.9), 173(16.12), 174(31.8), 176(12.7)
Itrio	Y	39	89(100)
Zinc	Zn	30	64(48.6), 66(27.9), 67(4.1), 68(18.8), 70(0.6)
Circonio	Zr	40	90(51.45), 91(11.22), 92(17.15), 94(17.38), 96(2.8)

Apéndice 6

Radio de van der Waals, metálico, covalente e iónico para los elementos del bloque *s*, *p* y primera fila del bloque *d*

El radio iónico varía con la carga y el número de coordinación del ion; un número de coordinación de 6 se refiere a coordinación octaédrica y uno de 4 se refiere a tetraédrica a no ser que se especifique otra cosa. Datos para los metales más pesados del bloque *d*, y para lantánidos y actínidos se dan en las Tablas 22.1 y 24.1.

	Elemento	Radio de Van der Waals, r_v / pm	Radio metálico para metal con coordinación 12, r_{metal} / pm	Radio covalente, r_{cov} / pm	Radio iónico		
					Radio iónico, r_{ion} / pm	Carga del ion	Número de coordinación del ion
Hidrógeno	H	120		37‡			
Grupo 1	Li		157		76	1+	6
	Na		191		102	1+	6
	K		235		138	1+	6
	Rb		250		149	1+	6
	Cs		272		170	1+	6
Grupo 2	Be		112		27	2+	4
	Mg		160		72	2+	6
	Ca		197		100	2+	6
	Sr		215		126	2+	8
	Ba		224		142	2+	8
Grupo 13	B	208		88			
	Al		143	130	54	3+	6
	Ga		153	122	62	3+	6
	In		167	150	80	3+	6
	Tl		171	155	89	3+	6
					159	1+	8
Grupo 14	C	185		77			
	Si	210		118			
	Ge			122	53	4+	6
	Sn		158	140	74	4+	6
	Pb		175	154	119	2+	6
					65	4+	4
					78	4+	6
Grupo 15	N	154		75	171	3−	6
	P	190		110			
	As	200		122			
	Sb	220		143			
	Bi	240	182	152	103	3+	6
					76	5+	6
Grupo 16	O	140		73	140	2−	6
	S	185		103	184	2−	6
	Se	200		117	198	2−	6
	Te	220		135	211	2−	6

‡ A veces resulta más adecuado utilizar un valor de 30 pm en compuestos orgánicos.

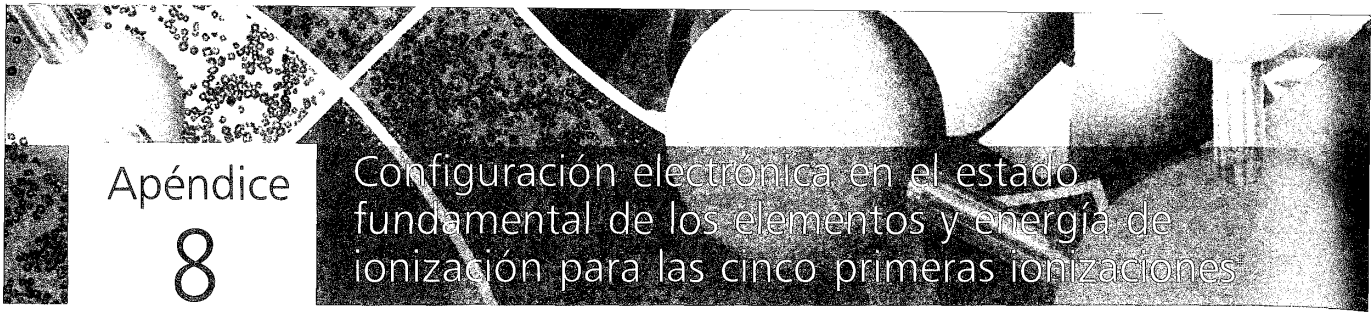
	Elemento	Radio de Van der Waals, r_v / pm	Radio metálico para metal con coordinación 12, r_{metal} / pm	Radio covalente, r_{cov} / pm	Radio iónico		
					Radio iónico, r_{ion} / pm	Carga del ion	Número de coordinación del ion
Grupo 17	F	135		71	133	1−	6
	Cl	180		99	181	1−	6
	Br	195		114	196	1−	6
	I	215		133	220	1−	6
Grupo 18	He	99					
	Ne	160					
	Ar	191					
	Kr	197					
	Xe	214					
Elementos de la primera fila del bloque *d*	Sc		164		75	3+	6
	Ti		147		86	2+	6
					67	3+	6
					61	4+	6
	V		135		79	2+	6
					64	3+	6
					58	4+	6
					53	4+	5
					54	5+	6
					46	5+	5
	Cr		129		73	2+	6 (bajo-espín)
					80	2+	6 (alto-espín)
					62	3+	6
	Mn		137		67	2+	6 (bajo-espín)
					83	2+	6 (alto-espín)
					58	3+	6 (bajo-espín)
					65	3+	6 (alto-espín)
					39	4+	4
					53	4+	6
	Fe		126		61	2+	6 (bajo-espín)
					78	2+	6 (alto-espín)
					55	3+	6 (bajo-espín)
					65	3+	6 (alto-espín)
	Co		125		65	2+	6 (bajo-espín)
					75	2+	6 (alto-espín)
					55	3+	6 (bajo-espín)
					61	3+	6 (alto-espín)
	Ni		125		55	2+	4
					44	2+	4 (plano cuadrado)
					69	2+	6
					56	3+	6 (bajo-espín)
					60	3+	6 (alto-espín)
	Cu		128		46	1+	2
					60	1+	4
					57	2+	4 (plano cuadrado)
					73	2+	6
	Zn		137		60	2+	4
					74	2+	6

Apéndice 7

Valores de electronegatividad de Pauling (χ^P) para elementos seleccionados de la tabla periódica

Los valores dependen del estado de oxidación.

Grupo 1	**Grupo 2**		**Grupo 13**	**Grupo 14**	**Grupo 15**	**Grupo 16**	**Grupo 17**
H 2.2							
Li 1.0	Be 1.6		B 2.0	C 2.6	N 3.0	O 3.4	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3		Al(III) 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
K 0.8	Ca 1.0		Ga(III) 1.8	Ge(IV) 2.0	As(III) 2.2	Se 2.6	Br 3.0
Rb 0.8	Sr 0.9	(elementos del bloque *d*)	In(III) 1.8	Sn(II) 1.8 Sn(IV) 2.0	Sb 2.1	Te 2.1	I 2.7
Cs 0.8	Ba 0.9		Tl(I) 1.6 Tl(III) 2.0	Pb(II) 1.9 Pb(IV) 2.3	Bi 2.0	Po 2.0	At 2.2



Apéndice 8

Configuración electrónica en el estado fundamental de los elementos y energía de ionización para las cinco primeras ionizaciones

$EI(n)$ en kJ mol^{-1} para los procesos:

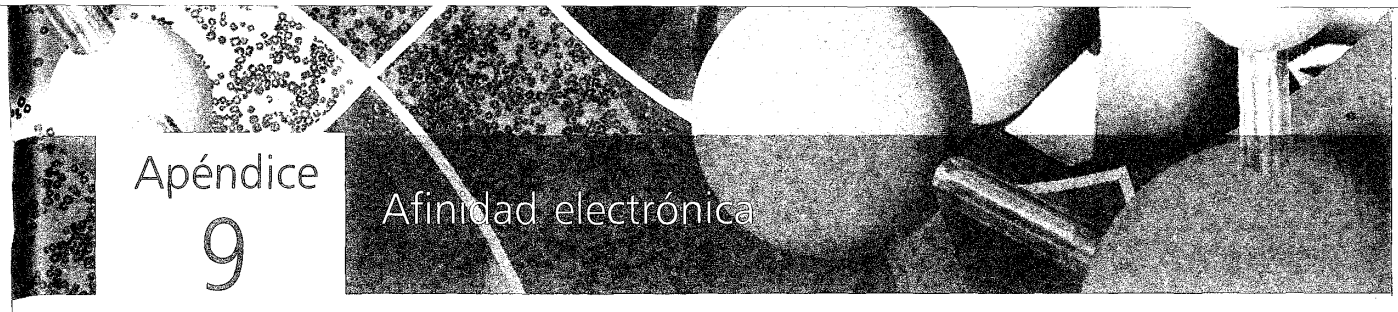
$EI(1)$ $M(g) \rightarrow M^{+}(g)$
$EI(2)$ $M^{+}(g) \rightarrow M^{2+}(g)$
$EI(3)$ $M^{2+}(g) \rightarrow M^{3+}(g)$
$EI(4)$ $M^{3+}(g) \rightarrow M^{4+}(g)$
$EI(5)$ $M^{4+}(g) \rightarrow M^{5+}(g)$

Número atómico, Z	Elemento	Configuración electrónica en el estado fundamental	$IE(1)$	$IE(2)$	$IE(3)$	$IE(4)$	$IE(5)$
1	H	$1s^1$	1312				
2	He	$1s^2$ = [He]	2372	5250			
3	Li	[He]$2s^1$	520.2	7298	11820		
4	Be	[He]$2s^2$	899.5	1757	14850	21010	
5	B	[He]$2s^2 2p^1$	800.6	2427	3660	25030	32830
6	C	[He]$2s^2 2p^2$	1086	2353	4620	6223	37830
7	N	[He]$2s^2 2p^3$	1402	2856	4578	7475	9445
8	O	[He]$2s^2 2p^4$	1314	3388	5300	7469	10990
9	F	[He]$2s^2 2p^5$	1681	3375	6050	8408	11020
10	Ne	[He]$2s^2 2p^6$ = [Ne]	2081	3952	6122	9371	12180
11	Na	[Ne]$3s^1$	495.8	4562	6910	9543	13350
12	Mg	[Ne]$3s^2$	737.7	1451	7733	10540	13630
13	Al	[Ne]$3s^2 3p^1$	577.5	1817	2745	11580	14840
14	Si	[Ne]$3s^2 3p^2$	786.5	1577	3232	4356	16090
15	P	[Ne]$3s^2 3p^3$	1012	1907	2914	4964	6274
16	S	[Ne]$3s^2 3p^4$	999.6	2252	3357	4556	7004
17	Cl	[Ne]$3s^2 3p^5$	1251	2298	3822	5159	6540
18	Ar	[Ne]$3s^2 3p^6$ = [Ar]	1521	2666	3931	5771	7238
19	K	[Ar]$4s^1$	418.8	3052	4420	5877	7975
20	Ca	[Ar]$4s^2$	589.8	1145	4912	6491	8153
21	Sc	[Ar]$4s^2 3d^1$	633.1	1235	2389	7091	8843
22	Ti	[Ar]$4s^2 3d^2$	658.8	1310	2653	4175	9581
23	V	[Ar]$4s^2 3d^3$	650.9	1414	2828	4507	6299
24	Cr	[Ar]$4s^1 3d^5$	652.9	1591	2987	4743	6702
25	Mn	[Ar]$4s^2 3d^5$	717.3	1509	3248	4940	6990
26	Fe	[Ar]$4s^2 3d^6$	762.5	1562	2957	5290	7240
27	Co	[Ar]$4s^2 3d^7$	760.4	1648	3232	4950	7670
28	Ni	[Ar]$4s^2 3d^8$	737.1	1753	3395	5300	7339
29	Cu	[Ar]$4s^1 3d^{10}$	745.5	1958	3555	5536	7700
30	Zn	[Ar]$4s^2 3d^{10}$	906.4	1733	3833	5730	7970
31	Ga	[Ar]$4s^2 3d^{10} 4p^1$	578.8	1979	2963	6200	
32	Ge	[Ar]$4s^2 3d^{10} 4p^2$	762.2	1537	3302	4411	9020

‡Los valores proceden de varias fuentes, pero principalmente del *Handbook of Chemistry and Physics* (1993) 74th edn, CRC Press, Boca Raton, y del laboratorio de Física del NIST, datos físicos de referencia. Los valores en kJ mol^{-1} se citan con cuatro cifras significativas o menos dependiendo de la precisión de los datos originales en eV. Se ha aplicado un factor de conversión de 1 eV = 96.485 kJ mol^{-1}.

Número atómico, Z	Elemento	Configuración electrónica en el estado fundamental	$IE(1)$	$IE(2)$	$IE(3)$	$IE(4)$	$IE(5)$
33	As	$[Ar]4s^23d^{10}4p^3$	947.0	1798	2735	4837	6043
34	Se	$[Ar]4s^23d^{10}4p^4$	941.0	2045	2974	4144	6590
35	Br	$[Ar]4s^23d^{10}4p^5$	1140	2100	3500	4560	5760
36	Kr	$[Ar]4s^23d^{10}4p^6 = [Kr]$	1351	2350	3565	5070	6240
37	Rb	$[Kr]5s^1$	403.0	2633	3900	5080	6850
38	Sr	$[Kr]5s^2$	549.5	1064	4138	5500	6910
39	Y	$[Kr]5s^24d^1$	599.8	1181	1980	5847	7430
40	Zr	$[Kr]5s^24d^2$	640.1	1267	2218	3313	7752
41	Nb	$[Kr]5s^14d^4$	652.1	1382	2416	3700	4877
42	Mo	$[Kr]5s^14d^5$	684.3	1559	2618	4480	5257
43	Tc	$[Kr]5s^24d^5$	702	1472	2850		
44	Ru	$[Kr]5s^14d^7$	710.2	1617	2747		
45	Rh	$[Kr]5s^14d^8$	719.7	1744	2997		
46	Pd	$[Kr]5s^04d^{10}$	804.4	1875	3177		
47	Ag	$[Kr]5s^14d^{10}$	731.0	2073	3361		
48	Cd	$[Kr]5s^24d^{10}$	867.8	1631	3616		
49	In	$[Kr]5s^24d^{10}5p^1$	558.3	1821	2704	5200	
50	Sn	$[Kr]5s^24d^{10}5p^2$	708.6	1412	2943	3930	6974
51	Sb	$[Kr]5s^24d^{10}5p^3$	830.6	1595	2440	4260	5400
52	Te	$[Kr]5s^24d^{10}5p^4$	869.3	1790	2698	3610	5668
53	I	$[Kr]5s^24d^{10}5p^5$	1008	1846	3200		
54	Xe	$[Kr]5s^24d^{10}5p^6 = [Xe]$	1170	2046	3099		
55	Cs	$[Xe]6s^1$	375.7	2234	3400		
56	Ba	$[Xe]6s^2$	502.8	965.2	3619		
57	La	$[Xe]6s^25d^1$	538.1	1067	1850	4819	5940
58	Ce	$[Xe]6f^16s^25d^1$	534.4	1047	1949	3546	6325
59	Pr	$[Xe]4f^36s^2$	527.2	1018	2086	3761	5551
60	Nd	$[Xe]4f^46s^2$	533.1	1035	2130	3898	
61	Pm	$[Xe]4f^56s^2$	538.8	1052	2150	3970	
62	Sm	$[Xe]4f^66s^2$	544.5	1068	2260	3990	
63	Eu	$[Xe]4f^76s^2$	547.1	j1085	2404	4120	
64	Gd	$[Xe]4f^76s^25d^1$	593.4	1167	1990	4245	
65	Tb	$[Xe]4f^96s^2$	565.8	1112	2114	3839	
66	Dy	$[Xe]4f^{10}6s^2$	573.0	1126	2200	3990	
67	Ho	$[Xe]4f^{11}6s^2$	581.0	1139	2204	4100	
68	Er	$[Xe]4f^{12}6s^2$	589.3	1151	2194	4120	
69	Tm	$[Xe]4f^{13}6s^2$	596.7	1163	2285	4120	
70	Yb	$[Xe]4f^{14}6s^2$	603.4	1175	2417	4203	
71	Lu	$[Xe]4f^{14}6s^25d^1$	523.5	1340	2022	4366	
72	Hf	$[Xe]4f^{14}6s^25d^2$	658.5	1440	2250	3216	
73	Ta	$[Xe]4f^{14}6s^25d^3$	728.4	1500	2100		
74	W	$[Xe]4f^{14}6s^25d^4$	758.8	1700	2300		
75	Re	$[Xe]4f^{14}6s^25d^5$	755.8	1260	2510		
76	Os	$[Xe]4f^{14}6s^25d^6$	814.2	1600	2400		
77	Ir	$[Xe]4f^{14}6s^25d^7$	865.2	1680	2600		
78	Pt	$[Xe]4f^{14}6s^15d^9$	864.4	1791	2800		
79	Au	$[Xe]4f^{14}6s^15d^{10}$	890.1	1980	2900		
80	Hg	$[Xe]4f^{14}6s^25d^{10}$	1007	1810	3300		
81	Tl	$[Xe]4f^{14}6s^25d^{10}6p^1$	589.4	1971	2878	4900	
82	Pb	$[Xe]4f^{14}6s^25d^{10}6p^2$	715.6	1450	3081	4083	6640
83	Bi	$[Xe]4f^{14}6s^25d^{10}6p^3$	703.3	1610	2466	4370	5400
84	Po	$[Xe]4f^{14}6s^25d^{10}6p^4$	812.1	1800	2700		

Número atómico, Z	Elemento	Configuración electrónica en el estado fundamental	$IE(1)$	$IE(2)$	$IE(3)$	$IE(4)$	$IE(5)$
85	At	$[Xe]4f^{14}6s^25d^{10}6p^5$	930	1600	2900		
86	Rn	$[Xe]4f^{14}6s^25d^{10}6p^6 = [Rn]$	1037				
87	Fr	$[Rn]7s^1$	393.0	2100	3100		
88	Ra	$[Rn]7s^2$	509.3	979.0	3300		
89	Ac	$[Rn]6d^17s^2$	499	1170	1900		
90	Th	$[Rn]6d^27s^2$	608.5	1110	1930	2780	
91	Pa	$[Rn]5f^27s^26d^1$	568	1130	1810		
92	U	$[Rn]5f^37s^26d^1$	597.6	1440	1840		
93	Np	$[Rn]5f^47s^26d^1$	604.5	1130	1880		
94	Pu	$[Rn]5f^67s^2$	581.4	1130	2100		
95	Am	$[Rn]5f^77s^2$	576.4	1160	2160		
96	Cm	$[Rn]5f^77s^26d^1$	578.0	1200	2050		
97	Bk	$[Rn]5f^97s^2$	598.0	1190	2150		
98	Cf	$[Rn]5f^{10}7s^2$	606.1	1210	2280		
99	Es	$[Rn]5f^{11}7s^2$	619	1220	2330		
100	Fm	$[Rn]5f^{12}7s^2$	627	1230	2350		
101	Md	$[Rn]5f^{13}7s^2$	635	1240	2450		
102	No	$[Rn]5f^{14}7s^2$	642	1250	2600		
103	Lr	$[Rn]5f^{14}7s^26d^1$	440 (?)				



Apéndice 9 Afinidad electrónica

Cambio de entalpía aproximado, ΔH_{AE}(298 K), asociado con la ganancia de un electrón por un átomo o anión gaseoso. Una entalpía negativa (ΔH), pero afinidad electrónica positiva (AE), corresponde a un proceso exotérmico (*véase* Sección 1.10).

	Proceso	$\approx \Delta_{AE}H$ / kJ mol^{-1}
Hidrógeno	$H(g) + e^- \rightarrow H^-(g)$	−73
Grupo 1	$Li(g) + e^- \rightarrow Li^-(g)$	−60
	$Na(g) + e^- \rightarrow Na^-(g)$	−53
	$K(g) + e^- \rightarrow K^-(g)$	−48
	$Rb(g) + e^- \rightarrow Rb^-(g)$	−47
	$Cs(g) + e^- \rightarrow Cs^-(g)$	−45
Grupo 15	$N(g) + e^- \rightarrow N^-(g)$	≈0
	$P(g) + e^- \rightarrow P^-(g)$	−72
	$As(g) + e^- \rightarrow As^-(g)$	−78
	$Sb(g) + e^- \rightarrow Sb^-(g)$	−103
	$Bi(g) + e^- \rightarrow Bi^-(g)$	−91
Grupo 16	$O(g) + e^- \rightarrow O^-(g)$	−141
	$O^-(g) + e^- \rightarrow O^{2-}(g)$	+798
	$S(g) + e^- \rightarrow S^-(g)$	−201
	$S^-(g) + e^- \rightarrow S^{2-}(g)$	+640
	$Se(g) + e^- \rightarrow Se^-(g)$	−195
	$Te(g) + e^- \rightarrow Te^-(g)$	−190
Grupo 17	$F(g) + e^- \rightarrow F^-(g)$	−328
	$Cl(g) + e^- \rightarrow Cl^-(g)$	−349
	$Br(g) + e^- \rightarrow Br^-(g)$	−325
	$I(g) + e^- \rightarrow I^-(g)$	−295

Apéndice 10

Entalpía de atomización estándar (ΔH°_a) de los elementos a 298 K

Las entalpías se dan en kJ mol^{-1} para el proceso:

$$\frac{1}{n}\,E_n(\text{estado estándar}) \rightarrow E(g)$$

Los elementos (E) están ordenados según su posición en la tabla periódica. Se excluyen actínidos y lantánidos. Los gases nobles se omiten porque son monoatómicos a 298 K.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
H 218																
Li 161	**Be** 324											**B** 582	**C** 717	**N** 473	**O** 249	**F** 79
Na 108	**Mg** 146											**Al** 330	**Si** 456	**P** 315	**S** 277	**Cl** 121
K 90	**Ca** 178	**Sc** 378	**Ti** 470	**V** 514	**Cr** 397	**Mn** 283	**Fe** 418	**Co** 428	**Ni** 430	**Cu** 338	**Zn** 130	**Ga** 277	**Ge** 375	**As** 302	**Se** 227	**Br** 112
Rb 82	**Sr** 164	**Y** 423	**Zr** 609	**Nb** 721	**Mo** 658	**Tc** 677	**Ru** 651	**Rh** 556	**Pd** 377	**Ag** 285	**Cd** 112	**In** 243	**Sn** 302	**Sb** 264	**Te** 197	**I** 107
Cs 78	**Ba** 178	**La** 423	**Hf** 619	**Ta** 782	**W** 850	**Re** 774	**Os** 787	**Ir** 669	**Pt** 566	**Au** 368	**Hg** 61	**Tl** 182	**Pb** 195	**Bi** 210	**Po** $\approx$146	**At** 92

Apéndice 11

Potenciales de reducción estándar seleccionados (298 K)

La concentración de cada disolución acuosa es 1 mol dm^{-3} y la presión de un componente gaseoso es 1 bar (10^5 Pa). (El cambio de la presión estándar a 1 atm (101 300 Pa) no afecta a los valores de E° a este nivel de precisión.) Cada semicélula dada contiene las especies en disolución especificadas a una concentración de 1 mol dm^{-3}; cuando una semicélula contiene $[OH]^-$, el valor de E° se refiere a $[OH^-] = 1$ mol dm^{-3}, de ahí la notación $E^\circ_{[OH^-]=1}$ (*véase* Cuadro 7.1).

Semiecuación de reducción	E° o $E^\circ_{[OH^-]=1}$/V
$Li^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	−3.04
$Cs^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cs(s)$	−3.03
$Rb^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Rb(s)$	−2.98
$K^+(aq) + e^- \rightleftharpoons K(s)$	−2.93
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	−2.87
$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	−2.71
$La^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons La(s)$	−2.38
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	−2.37
$Y^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Y(s)$	−2.37
$Sc^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Sc(s)$	−2.03
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	−1.66
$[HPO_3]^{2-}(aq) + 2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons [H_2PO_2]^-(aq) + 3[OH]^-(aq)$	−1.65
$Ti^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ti(s)$	−1.63
$Mn(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s) + 2[OH]^-(aq)$	−1.56
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	−1.19
$V^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons V(s)$	−1.18
$Te(s) + 2e^- \rightleftharpoons Te^{2-}(aq)$	−1.14
$2[SO_3]^{2-}(aq) + 2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons 4[OH]^-(aq) + [S_2O_4]^{2-}(aq)$	−1.12
$[SO_4]^{2-}(aq) + H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons [SO_3]^{2-}(aq) + 2[OH]^-(aq)$	−0.93
$Se(s) + 2e^- \rightleftharpoons Se^{2-}(aq)$	−0.92
$Cr^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	−0.91
$2[NO_3]^-(aq) + 2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons N_2O_4(g) + 4[OH]^-(aq)$	−0.85
$2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2[OH]^-(aq)$	−0.82
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0.76
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	−0.74
$S(s) + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}(aq)$	−0.48
$[NO_2]^-(aq) + H_2O(l) + e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2[OH]^-(aq)$	−0.46
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0.44
$Cr^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}(aq)$	−0.41
$Ti^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}(aq)$	−0.37
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + [SO_4]^{2-}(aq)$	−0.36
$Tl^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Tl(s)$	−0.34
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	−0.28
$H_3PO_4(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_3(aq) + H_2O(l)$	−0.28
$V^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons V^{2+}(aq)$	−0.26
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	−0.25
$2[SO_4]^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons [S_2O_6]^{2-}(aq) + 2H_2O(l)$	−0.22

Semiecuación de reducción	E° o $E^\circ_{[OH^-]=1}$/V
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq) + 2[OH]^-(aq)$	−0.15
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	−0.14
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	−0.13
$Fe^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0.04
$2H^+$ (aq, 1 mol dm^{-3}) + $2e^- \rightleftharpoons H_2$ (g, 1 bar)	0
$[NO_3]^-(aq) + H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons [NO_2]^-(aq) + 2[OH]^-(aq)$	+0.01
$[S_4O_6]^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2[S_2O_3]^{2-}(aq)$	+0.08
$[Ru(NH_3)_6]^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons [Ru(NH_3)_6]^{2+}(aq)$	+0.10
$[Co(NH_3)_6]^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}(aq)$	+0.11
$S(s) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(aq)$	+0.14
$2[NO_2]^-(aq) + 3H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons N_2O(g) + 6[OH]^-(aq)$	+0.15
$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu^+(aq)$	+0.15
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq)$	+0.15
$[SO_4]^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$	+0.17
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
$[Ru(H_2O)_6]^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons [Ru(H_2O)_6]^{2+}(aq)$	+0.25
$[Co(bpy)_3]^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons [Co(bpy)_3]^{2+}(aq)$	+0.31
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.34
$[VO]^{2+}(aq) + 2H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons V^{3+}(aq) + H_2O(l)$	+0.34
$[ClO_4]^-(aq) + H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons [ClO_3]^-(aq) + 2[OH]^-(aq)$	+0.36
$[Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}(aq)$	+0.36
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4[OH]^-(aq)$	+0.40
$Cu^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.52
$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	+0.54
$[S_2O_6]^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2SO_3(aq)$	+0.56
$H_3AsO_4(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons HAsO_2(aq) + 2H_2O(l)$	+0.56
$[MnO_4]^-(aq) + e^- \rightleftharpoons [MnO_4]^{2-}(aq)$	+0.56
$[MnO_4]^-(aq) + 2H_2O(aq) + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 4[OH]^-(aq)$	+0.59
$[MnO_4]^{2-}(aq) + 2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 4[OH]^-(aq)$	+0.60
$[BrO_3]^-(aq) + 3H_2O(l) + 6e^- \rightleftharpoons Br^-(aq) + 6[OH]^-(aq)$	+0.61
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	+0.70
$[BrO]^-(aq) + H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons Br^-(aq) + 2[OH]^-(aq)$	+0.76
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.80
$[ClO]^-(aq) + H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons Cl^-(aq) + 2[OH]^-(aq)$	+0.84
$2HNO_2(aq) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons H_2N_2O_2(aq) + 2H_2O(l)$	+0.86
$[NO_3]^-(aq) + 3H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2(aq) + H_2O(l)$	+0.93
$Pd^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s)$	+0.95
$[NO_3]^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O(l)$	+0.96
$HNO_2(aq) + H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O(l)$	+0.98
$[VO_2]^+(aq) + 2H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons [VO]^{2+}(aq) + H_2O(l)$	+0.99
$[Fe(bpy)_3]^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons [Fe(bpy)_3]^{2+}(aq)$	+1.03
$[IO_3]^-(aq) + 6H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons I^-(aq) + 3H_2O(l)$	+1.09
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	+1.09
$[Fe(phen)_3]^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons [Fe(phen)_3]^{2+}(aq)$	+1.12
$Pt^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s)$	+1.18
$[ClO_4]^-(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons [ClO_3]^-(aq) + H_2O(l)$	+1.19
$2[IO_3]^-(aq) + 12H^+(aq) + 10e^- \rightleftharpoons I_2(aq) + 6H_2O(l)$	+1.20
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+1.23
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1.23
$Tl^{3+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+(aq)$	+1.25
$2HNO_2(aq) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons N_2O(g) + 3H_2O(l)$	+1.30

Semiecuación de reducción	E° o $E^\circ_{[OH^-]=1}$/V
$[Cr_2O_7]^{2-}(aq) + 14H_+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+1.33
$Cl_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	+1.36
$2[ClO_4]^-(aq) + 16H^+(aq) + 14e^- \rightleftharpoons Cl_2(aq) + 8H_2O(l)$	+1.39
$[ClO_4]^-(aq) + 8H^+(aq) + 8e^- \rightleftharpoons Cl^-(aq) + 4H_2O(l)$	+1.39
$BrO_3]^-(aq) + 6H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons Br^-(aq) + 3H_2O(l)$	+1.42
$ClO_3]^-(aq) + 6H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons Cl^-(aq) + 3H_2O(l)$	+1.45
$2[ClO_3]^-(aq) + 12H^+(aq) + 10e^- \rightleftharpoons Cl_2(aq) + 6H_2O(l)$	+1.47
$2[BrO_3]^-(aq) + 12H^+(aq) + 10e^- \rightleftharpoons Br_2(aq) + 6H_2O(l)$	+1.48
$HOCl(aq) + H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cl^-(aq) + H_2O(l)$	+1.48
$[MnO_4]^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1.51
$Mn^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq)$	+1.54
$2HOCl(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cl_2(aq) + 2H_2O(l)$	+1.61
$[MnO_4]^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O(l)$	+1.69
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + [SO_4]^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$	+1.69
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}(aq)$	+1.72
$[BrO_4]^-(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons [BrO_3]^-(aq) + H_2O(l)$	+1.76
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+1.78
$Co^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}(aq)$	+1.92
$[S_2O_8]^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2[SO_4]^{2-}(aq)$	+2.01
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O(l)$	+2.07
$XeO_3(aq) + 6H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons Xe(g) + 3H_2O(l)$	+2.10
$[FeO_4]^{2-}(aq) + 8H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 4H_2O(l)$	+2.20
$H_4XeO_6(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons XeO_3(aq) + 3H_2O(l)$	+2.42
$F_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	+2.87

Respuestas a problemas no descriptivos

En el *Manual de soluciones* que va con el libro se dan métodos completos para resolver todos los problemas. Cuando *no* se proporcionan las respuestas a continuación, se dan las pautas en el *Manual de soluciones*.

Capítulo 1

Problemas de mitad del capítulo

1 Cada isótopo: 24 e, 24 p, 26, 28, 29 y 30 n, respectivamente.

2 Solo un isótopo, por ejemplo P, Na, Be.

3 (a) 1×10^{-4} m, infrarrojo lejano; (b) 3×10^{-10} m, rayos X; (c) 6×10^{-7} m, visible.

4 (a), (e) Lyman; (b), (d), Balmer; (c) Paschen.

5 266 kJ mol^{-1}.

6 (a) Aumenta la energía; (b) aumenta el tamaño.

7 (a) $n = 6$, $l = 0$, $m_l = 0$; (b) $n = 4$, $l = 2$, $m_l = -2$; $n = 4$, $l = 2$, $m_l = -1$; $n = 4$, $l = 2$, $m_l = 0$; $n = 4$, $l = 2$, $m_l = 1$; $n = 4$, $l = 2$, $m_l = 2$.

8 (a) El mismo valor de n; (b) el mismo valor de l; (c) valores diferentes de m_l; $n = 4$, $l = 1$, $m_l = -1$; $n = 4$, $l = 1$, $m_l = 0$; $n = 4$, $l = 1$, $m_l = 1$.

9 (a) 1; (b) 3; (c) 1; (d) 2; (e) 0; (f) 2.

11 -146 kJ mol^{-1}; la misma energía.

12 Espines apareados designados por $m_s = \pm\frac{1}{2}$: $n = 5$, $l = 1$, $m_l = -1$, $m_s = \pm\frac{1}{2}$; $n = 5$, $l = 1$, $m_l = 0$, $m_s = \pm\frac{1}{2}$; $n = 5$, $l = 1$, $m_l = 1$, $m_s = \pm\frac{1}{2}$.

13 $1s < 2s < 3s < 3p < 3d < 4p < 6s < 6p$.

15 Electrones internos escritos en []: $[1s^2 2s^2 2p^6]3s^1$; (b) $[1s^2]2s^2 2p^5$; (c) $[1s^2]2s^2 2p^3$; (d) $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6]4s^2 3d^1$.

17 $1s^2 2s^2 2p^1$; $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$; $m_s = \frac{1}{2}$; $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$; $m_s = -\frac{1}{2}$; $n = 2$, $l = 0$, $m_l = 0$; $m_s = \frac{1}{2}$; $n = 2$, $l = 0$, $m_l = 0$; $m_s = -\frac{1}{2}$; $n = 2$, $l = 0$, $m_l = 0$; $m_s = \frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$.

Problemas de final del capítulo

1.1 (a) $^{27}_{13}$Al, 13 p, 13 e, 14 n; (b) $^{79}_{35}$Br, 35 p, 35 e, 44 n; $^{81}_{35}$Br, 35 p, 35 e, 46 n; (c) $^{54}_{26}$Fe, 26 p, 26 e, 28 n; $^{56}_{26}$Fe, 26 p, 26 e, 30 n; $^{57}_{26}$Fe, 26 p, 26 e, 31 n; $^{58}_{26}$Fe, 26 p, 26 e, 32 n.

1.2 Suponemos que ^{3}H puede ignorarse; % ^{1}H = 99.20, % ^{2}H = 0.80.

1.5 Para $n = 2$, $r = 211.7$ pm; para $n = 3$, $r = 476.4$ pm.

1.6 (a) $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$; (b) $n = 4$, $l = 0$, $m_l = 0$; (c) $n = 5$, $l = 0$, $m_l = 0$.

1.7 $n = 3$, $l = 1$, $m_l = -1$; $n = 3$, $l = 1$, $m_l = 0$; $n = 3$, $l = 1$, $m_l = 1$.

1.8 7; $4f$; $n = 4$, $l = 3$, $m_l = -3$; $n = 4$, $l = 3$, $m_l = -2$; $n = 4$, $l = 3$, $m_l = -1$; $n = 4$, $l = 3$, $m_l = 0$; $n = 4$, $l = 3$, $m_l = 1$; $n = 4$, $l = 3$, $m_l = 2$; $n = 4$, $l = 3$, $m_l = 3$.

1.9 (b); (e).

1.11 $n = 1$, $E = -1312$; $n = 2$, $E = -328.0$; $n = 3$, $E = -145.8$; $n = 4$, $E = -82.00$; $n = 5$, $E = -52.50$ kJ mol^{-1}; cuanto mayor es el valor de n, más elevado (menos negativo) es el nivel de energía; los niveles de energía están más próximos al aumentar n.

1.13 Diagramas de energía similares a la Figura 1.14 que muestran las configuraciones: (a) $2s^2 2p^5$; (b) $3s^2 3p^1$; (c) $3s^2$.

1.14 (a) $Sn^{3+}(g) \rightarrow Sn^{4+}(g) + e^-$; endotérmico;
(b) $Al(g) \rightarrow Al^{3+}(g) + 3e^-$.

1.15 Grupo 1.

1.18 (a) +657 kJ mol^{-1}.

1.20 (a) Sencillo; (b) sencillo; (c) doble; (d) sencillo.

1.22 La teoría EV predice que todas son diamagnéticas.

1.23 (a) Sencillo; (b) sencillo; (c) doble; (d) triple; (e) sencillo.

1.25 (a) $\frac{1}{2}$, 1; (b) sí (H_2 y $[He_2]^{2+}$ son especies isoelectrónicas).

1.26 (b) O_2, 2.0; $[O_2]^+$, 2.5; $[O_2]^-$, 1.5; $[O_2]^{2-}$, 1.0. (c) O_2, $[O_2]^+$ y $[O_2]^-$.

1.27 (a) Polar, $N^{\delta-}$–$H^{\delta+}$; (b) polar, $F^{\delta-}$–$Br^{\delta+}$; (c) ligeramente polar, $C^{\delta-}$–$H^{\delta+}$; (d) polar, $P^{\delta+}$–$Cl^{\delta-}$; (e) no polar.

1.28 HF y $[OH]^-$; CO_2 y $[NO_2]^+$; NH_3 y $[H_3O]^+$; $SiCl_4$ y $[AlCl_4]^-$.

1.29 (a) Angular; (b) tetraédrica; (c) piramidal trigonal; (d) bipiramidal trigonal; (e) piramidal trigonal; (f) bipiramidal pentagonal; (g) lineal; (h) angular; (i) trigonal plana.

1.31 (a) Angular, polar; (b) lineal, no polar; (c) angular, polar; (d) trigonal plana, no polar; (e) bipiramidal trigonal, no polar; (f) plana, polar; (g) plana, no polar; (h) lineal, polar.

1.32 (a) Trigonal plana; no tiene isómeros; (b) tetraédrica; no tiene isómeros; (c) bipiramidal trigonal; Me en posición axial o ecuatorial; (d) octaédrica; *cis* o *trans*.

1.34 (a) *trans*; (b) NSF_3, no hay par sin compartir en S; (c) tres pares sin compartir prefieren ocupar posiciones ecuatoriales en una disposición bipiramidal trigonal.

1.35 (a) Molécula piramidal de base cuadrada; (b) el electrón 4*s* en K está más apantallado de la carga nuclear; (c) BI_3 no tiene par solitario.

1.36 (a) El segundo electrón se elimina de un ion con carga positiva; (b) el isómero *trans* se convierte en *cis*; (c) HOMO degenerado $\pi_g^*(3p_x)^1\pi_g^*(3p_y)^1$.

Capítulo 2

2.1 (a) 9p, 9e, 10n; (b) 27p, 27e, 32n; (c) 92p, 92e, 143n.

2.4 (b) $5.98 \times 10^{23}\ mol^{-1}$.

2.5 $k = 0.0039\ s^{-1}$; $t_{\frac{1}{2}} = 180$ s.

2.6 $7.55 \times 10^{-10}\ s^{-1}$.

2.7 Leyendo cada fila de la tabla:
partícula α: -2; -2; -4; sí
partícula β: $+1$; -1; 0; sí
positrón: -1; $+1$; 0; sí
reacción (n,γ): 0; $+1$; $+1$; no

2.8 Consultar la Tabla 2.1 para comprobar la respuesta.

2.9 (a) $^{58}_{26}Fe + 2n \rightarrow {}^{60}_{27}Co + \beta^-$;
(b) $^{55}_{25}Mn + n \rightarrow {}^{56}_{25}Mn + \gamma$;
(c) $^{32}_{16}S + n \rightarrow {}^{32}_{15}P + p$;
(d) $^{23}_{11}Na + \gamma \rightarrow {}^{20}_{11}Na + 3n$.

2.10 (a) $^{92}_{36}Kr$; (b) $^{97}_{40}Zr$.

2.11 (a) Rápidos; (b) lentos; (c) lentos.

2.12 $t_{\frac{1}{2}} = 300$ días.

2.13 Desplazamiento a $2120\ cm^{-1}$.

2.16 $2.01 \times 10^{-7}\ mol\ dm^{-3}$.

2.18 J_{PF} y $J_{PH} \gg J_{HH}$ (para pares de núcleos directamente unidos).

2.19 Dos ambientes de ^{13}C; cada ^{13}C se acopla con tres ^{19}F equivalentes; el valor más grande de J_{CF} se debe al ^{19}F unido directamente al ^{13}C y J_{CF} más pequeño es un acoplamiento de largo alcance.

2.20 Un doblete para Ph_2PH con J_{PH} grande; un singlete para PPh_3.

2.21 (a) Acoplamiento de ^{31}P con 9 ^1H equivalentes; (b) doblete $J_{PH} = 2.7$ Hz.

2.22 (a) El acoplamiento a dos ^1H equivalentes da triplete; (b) solo 4.7% de los ^1H terminales están unidos a ^{29}Si; singlete con doblete solapado ($J_{SiH} = 194$ Hz); intensidad relativa de las tres líneas: 2.35 : 95.3 : 2.35.

2.23 (a) Cuadruplete binomial; acoplamiento con tres ^1H equivalentes; (b) doblete de cuadrupletes; acoplamiento con un ^{31}P (da doblete) y con tres ^1H equivalentes (da cuadruplete).

2.24 (a) Balancín; (b) la estructura estática a 175 K contiene dos F ecuatoriales y dos axiales dando dos tripletes (J_{FF}); a 298 K, un proceso fluxional hace que todos los ^{19}F sean equivalentes.

2.25 Consistente para todas excepto (b); RPECV predice que PF_5 es bipiramidal trigonal con dos ambientes de F, relación 2 : 3.

2.28 Están presentes $SiCl_4$, $SiCl_3Br$, $SiCl_2Br_2$, $SiClBr_3$ y $SiBr_4$.

2.29 3 ambientes de ^{31}P 2 : 1 : 2, con $J(^{31}P–^{31}P)$.

2.30 Doblete (satélites) superpuesto al singlete.

2.31 Una señal para SeS_7, 1,2-Se_2S_6 y 1,3-Se_2S_6; 2 para 1,2,3-Se_3S_5 y 1,2,3,4-Se_4S_4; 3 para 1,2,4- y 1,2,5-Se_3S_5.

2.32 Acoplamiento con ^{11}B, $I = \frac{3}{2}$; cuadruplete 1 : 1 : 1 : 1.

2.33 El grupo Me se intercambia en la escala temporal de RMN.

Capítulo 3

3.1 (a) Trigonal plana; no polar; (b) angular; polar; (c) piramidal trigonal; polar; (d) lineal; no polar; (e) tetraédrica; polar.

3.3 (a) C_8;(b) C_2; (c) C_5; (d) C_3.

3.4 Angular; E, C_2, σ_v y σ_v'.

3.5 Eje C_2 que bisecta el enlace O–O.

3.6 Los indicadores son C_3, C_2 ($\times$ 3), σ_h y σ_v ($\times$ 3).

3.7 (a) Pierde eje C_3, dos ejes C_2, dos planos σ_v; (b) pierde eje C_2, plano σ_v; (c) plano σ_h.

3.8 (a) NH_3, PBr_3, $[SO_4]^{2-}$; (b) SO_3; $AlCl_3$; $[NO_3]^-$.

3.9 $[ICl_4]^-$; XeF_4.

3.10 (a) 2 (balancín); (b) 2 (angular); (c) 9 (octaédrica); (d) 2 (balancín); (e) 2 (angular); (f) 4 (trigonal plana).

3.11 (a) Semejante a etano; (b) alternada; (c) sí, en el punto medio del enlace Si–Si; (d) eclipsada; (e) no.

3.12 (a) No; (b) no; (c) sí; (d) no; (e) no; (f) sí; (g) sí; (h) no.

3.14 C_{3v}.

3.15 Lineal.

3.16 C_{4v}.

3.17 Estructura en forma de T.

3.19 (a) y (e) T_d; (b) y (d) C_{3v}; (c) C_{2v}.

3.20 (a) C_{2v}; (b) sí.

3.21 I_h.

3.22 (a) 3; (b) 9; (c) 4; (d) 3; (e) 6.

3.23 (a) 3; (b) 2; (c) 4; (d) 3; (e) 2; (f) 3.

Capítulo 4

4.1 (c) $\psi_{\text{híbrido } sp} = c_1\psi_{2s} + c_2\psi_{2p_x}$ y $\psi_{\text{híbrido } sp} = c_3\psi_{2s} - c_4\psi_{2p_x}$; para 2*s*, $c_1 = c_3$ y normalización significa que para 2*s*: $c_1^2 + c_3^2 = 1$; como $c_1 = c_3$, $c_1 = c_3 = 1/\sqrt{2}$.

4.2 (b) Empezar con tres ecuaciones con nueve coeficientes; $c_1 = c_4 = c_7$ y normalización significa que $c_1^2 + c_4^2 + c_7^2 = 1$, dando $c_1 = c_4 = c_7 = 1/\sqrt{3}$. Otros valores de c_n se determinan de igual modo.

4.4 (a) Los diagramas deben mostrar las combinaciones: $(s + p_x + d_{x^2-y^2})$; $(s - p_x + d_{x^2-y^2})$; $(s + p_y - d_{x^2-y^2})$; $(s - p_y - d_{x^2-y^2})$; (b) cada uno es 25% *s*, 50% *p*, 25% *d*.

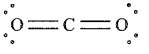
4.5 (a) sp^3; (b) sp^2d; (c) sp^3; (d) sp^3; (e) sp^3d; (f) sp^3d^2; (g) *sp*; (h) sp^2.

4.6 (a) sp^2; (b) sp^3.

4.7 Bipiramidal trigonal.

4.8 $[CO_3]^{2-}$ es isoelectrónico e isoestructural de $[NO_3]^-$; la respuesta debería parecerse al ejemplo resuelto 4.2.

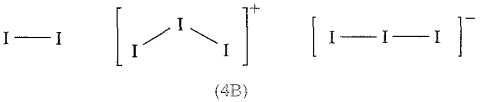
4.9 (a) Lineal; (b) *sp*; (c) formación de enlace σ utilizando C *sp* y O sp^2; quedan dos orbitales perpendiculares 2*p* en el C; se forma un enlace π utilizando un orbital 2*p* de cada O; (d) 2; (e) *véase* **4A**; sí.



(4A)

4.15 $[NH_4]^+$ es isoelectrónico de CH_4; la descripción del enlace en $[NH_4]^+$ es esencialmente la misma que para CH_4.

4.16 (a) Sin tener en cuenta los pares solitarios, *véase* **4B**; no; todos los enlaces 2c-2e; (b) a partir de los diagramas OM: orden de enlace en $I_2 = 1$; orden de enlace en $[I_3]^+ = 1$ (diagrama OM similar al del H_2O); orden de enlace en $[I_3]^- = \frac{1}{2}$ (diagrama OM similar al de XeF_2).



(4B)

4.22 (a) sp^3; (b) T_d.

4.23 (a) Un 2*p* por C; (b) a_{2u}, e_g, b_{2u}.

4.24 (b) D_{3h}.

4.25 sp^2; diagrama (a), enlace π, a_2''; diagrama (b), no enlazante, uno de un grupo e''; diagrama (c) C–O σ^*, a_1'.

Capítulo 5

5.2 (a) 12; (b) 12; (c) 8; (d) 12 (el mismo que ccp); (e) 6.

5.3 (a) La forma de temperatura más elevada es la red bcc; polimorfismo; (b) *véase* texto para la transición Sn $\beta \rightarrow \alpha$.

5.4 $1/n\ Co_n(s) \rightarrow Co(g)$

5.14 (b) -662 kJ mol^{-1}.

5.15 $\Delta H^\circ_{\text{reticular}}(298\text{ K}) = -2050\text{ kJ mol}^{-1} \approx \Delta U(0\text{ K})$.

5.16 (a) 609 kJ mol^{-1}; (b) 657 kJ mol^{-1}.

5.18 (a) -621.2 kJ mol^{-1}; (b) -632.2 kJ mol^{-1}.

5.19 Exotérmicos: (a); (e).

5.20 (a) Cambio de fase, bcc a fcc.

5.21 *Véase* Figura 21.4; Re = $8 \times \frac{1}{8}$; O = $12 \times \frac{1}{4}$.

5.23 Na, metal; CdI_2, estructura en capas; posición octaédrica, coordinación 6; Si dopado con Ga, semiconductor extrínseco; Na_2S, estructura de antifluorita; perovskita, óxido doble; CaF_2, estructura de fluorita; GaAs, semiconductor intrínseco; wurtzita y blenda de zinc, polimorfos; SnO_2, casiterita.

Capítulo 6

6.1 (a) 0.18; (b) 3.24×10^{-7}.

6.2 pK_a se refiere a la pérdida del primer protón y así sucesivamente.

6.4 (b) $pK_b(1) = 3.29$; $pK_b(2) = 6.44$.

6.9 (a) Básico; (b) anfótero; (c) ácido; (d) ácido; (e) anfótero; (f) ácido; (g) anfótero; (h) anfótero.

6.11 (a) $[Ag^+][Cl^-]$; (b) $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$; (c) $[Ca^{2+}][F^-]^2$.

6.12 (a) $\sqrt{K_{sp}}$; (b) $\sqrt{K_{sp}}$; (c) $\sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$

6.13 2.40×10^{-4} g.

6.15 (a) $\Delta G_f^\circ(K^+,aq) = -282.7$ kJ mol^{-1}; $\Delta G_f^\circ(F^-,aq) = -276.9$ kJ mol^{-1}; (b) -21.8 kJ mol^{-1}; (c) ΔG_f° es considerablemente negativa y por tanto la solubilidad de KF en agua es relativamente grande.

6.16 6.0×10^{-29}.

6.20 (a) 1.37×10^{-5} g por 100 g H_2O; (b) 2.01×10^{-11} g por 100 g de disolución.

6.25 (a) $K_2 = \dfrac{[M(H_2O)_4L_2^{z+}]}{[M(H_2O)_5L^{z+}][L]}$; $K_4 = \dfrac{[M(H_2O)_2L_4^{z+}]}{[M(H_2O)_3L_3^{z+}][L]}$

(b) $\beta_2 = \dfrac{[M(H_2O)_4L_2^{z+}]}{[M(H_2O)_6^{z+}][L]^2}$; $\beta_4 = \dfrac{[M(H_2O)_2L_4^{z+}]}{[M(H_2O)_6^{z+}][L]^4}$

6.26 (b) -50; -46; -34 kJ mol^{-1}.

6.27 (a) 3; (b) 3; (c) 3; (d) 4; (e) 6.

6.28 (a) Co^{3+} duro; dureza: dador *O*, $N > P > As$; (b) Zn^{2+} duro favorece la formación de complejo con F^- duro; (c) Cr^{3+} junto con dador *P* relativamente blando da enlaces Cr–P relativamente débiles.

6.29 (a) Pd(II) blando favorece átomos dadores blandos; el efecto quelato es el factor para ligandos didentados; (b) $EDTA^{4-}$ es hexadentado con dadores *N* y *O* duros, forma cinco anillos quelato en $[M(EDTA)]^{n-}$; los dadores duros favorecen M^{3+}.

6.30 (a) H_2O puede actuar como ácido o como base; (c) 2.17×10^{-3} g.

6.31 (a) El Li^+ es el ion M^+ más pequeño del grupo 1 con densidad de carga más alta; (b) seis anillos quelato; (c) $Au^+(aq) + 2[CN]^-(aq) \rightleftharpoons [Au(CN)_2]^-$; -222 kJ mol^{-1}

Capítulo 7

7.1 (a) Ca, +2; O, −2; (b) H, +1; O, −2; (c) H, +1; F, −1; (d) Fe, +2; Cl, −1; (e) Xe, +6; F, −1; (f) Os, +8; O, −2; (g) Na, +1; S, +6; O, −2; (h) P, +5; O, −2; (i) Pd, +2; Cl, −1; (j) Cl, +7; O, −2; (k) Cr, +3; H, +1; O, −2.

7.2 (a) Cr, +6 a +3; (b) K, 0 a +1; (c) Fe, +3 a 0; Al, 0 a +3; (d) Mn, +7 a +4

7.3 Todas reacciones redox *excepto* (c), (e) y (h); para las redox, red = reducida, ox = oxidada: (a) N, red; Mg, ox; (b) N, ox; O, red; (d) Sb, ox; F en F_2, red; (f) C, ox; O en O_2, red; (g) Mn, red; dos Cl, ox.

7.4 Los cambios son: (a) N, $2 \times (-3)$; Mg, $3 \times (+2)$; (b) N, $2 \times (+2)$; O, $2 \times (-2)$; (d) Sb, +2; F, $2 \times (-1)$; (f) C, $2 \times (+2)$; O, $2 \times (-2)$; (g) Mn, −2; Cl, $2 \times (+1)$.

7.5 (a) $2Ag^+(aq) + Zn(s) \rightarrow 2Ag(s) + Zn^{2+}(aq)$; $E^\circ_{cel} = 1.56$ V; $\Delta G^\circ = -301$ kJ por mol de reacción; (b) $Cl_2(aq) + 2Br^-(aq) \rightarrow 2Cl^-(aq) + Br_2(aq)$; $E^\circ_{cel} = 0.27$ V; $\Delta G^\circ = -52.1$ kJ por mol de reacción; (c) $[Cr_2O_7]^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6Fe^{2+}(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l) + 6Fe^{3+}(aq)$; $E^\circ_{cel} = 0.56$ V; $\Delta G^\circ = -324$ kJ por mol de reacción.

7.7 (a) +1.48; (b) +1.34; (c) +1.20 V.

7.8 (a) 1.08 V; (b) -208 kJ mol^{-1}; (c) estable cinéticamente; los aditivos actúan como catalizadores.

7.9 0.34 V.

7.10 (a) +0.74 V; (b) menos fácilmente (ΔG° es menos negativa).

7.11 −0.15 V.

7.13 $K \approx 10^{42}$.

7.14 (c).

7.15 ΔG° (298 K) = 41.5 kJ mol^{-1}; la desproporcionación del CuCl precipitado está termodinámicamente desfavorecida.

7.18 (a)

$$[VO_2]^+ \xrightarrow{+0.99} [VO]^{2+} \xrightarrow{+0.34} V^{3+} \xrightarrow{-0.26} V^{2+} \xrightarrow{-1.18} V$$

(b) ninguna especie se desproporciona.

7.20 (a) 1.22 V.

7.22 (a) $[ClO_4]^-$; (b) Cl^-.

7.24 (a) +1.84 V.

7.26 (a) −0.78 V; (b) 0.06 V.

7.27 (a) $\beta([Fe(phen)_3]^{3+})/\beta([Fe(phen)_3]^{2+}) = 1.2 \times 10^{-6}$; (b) $[MnO_4]^{3-}$ es inestable con respecto a la desproporcionación.

Capítulo 8

8.3 Polar: (a); (b); (c); (d); (e); (f); (h); (i); (j).

8.4 (a) $2KI + Zn(NH_2)_2$; (b) $K_2[Zn(NH_2)_4]$; (c) $GeH_4 + 2MgBr_2 + 4NH_3$; (d) $[NH_4]^+ + [CH_3CO_2]^-$; (e) Na_2O_2; NaO_2; (f) $K[HC{\equiv}C] + NH_3$; en disolución acuosa, CH_3CO_2H se disocia solo *parcialmente*.

8.5 (a) $Zn + 2NaNH_2 + 2NH_3 \rightarrow Na_2[Zn(NH_2)_4] + H_2[Zn(NH_2)_4]^{2-} + 2[NH_4]^+ \rightarrow Zn(NH_2)_2 + 4NH_3Zn(NH_2)_2 + 2NH_4I \rightarrow [Zn(NH_3)_4]I_2$
(b) En agua: $2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2$; en NH_3 líquido, a baja concentración: se forma $K^+(NH_3) + e^-(NH_3)$; al dejarlo en reposo, $2NH_3 + 2e^- \rightarrow 2[NH_2]^- + H_2$.

8.6 (a) H_2NNH_2; (b) Hg_3N_2; (c) O_2NNH_2; (d) $MeNH_2$; (e) $OC(NH_2)_2$; (f) $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$

8.7 $AlF_3 + NaF \rightarrow Na[AlF_4]$ (soluble en HF líquido)
$Na[AlF_4] + BF_3 \rightarrow AlF_3$ (precipitado) + $Na[BF_4]$.

8.8 Especies formadas: (a) $[ClF_2]^+ + [HF_2]^-$; (b) $[MeOH_2]^+ + [HF_2]^-$; (c) $[Et_2OH]^+ + [HF_2]^-$; (d) $Cs^+ + [HF_2]^-$; (e) $Sr^{2+} + 2[HF_2]^-$; (f) $[H_2F]^+ + [ClO_4]^-$

8.9 (a) $H_2S_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow [H_3SO_4]^+ + [HS_2O_7]^-$;
(b) ácido relativamente fuerte.

8.10 (a) Básica; $H_2O + H_2SO_4 \rightarrow [H_3O]^+ + [HSO_4]^-$
(b) Básica; $NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow [NH_4]^+ + [HSO_4]^-$;
(c) $HCO_2H + H_2SO_4 \rightarrow CO + [H_3O]^+ + [HSO_4]^-$;
(d) Básica; $H_3PO_4 + H_2SO_4 \rightarrow [H_4PO_4]^+ + [HSO_4]^-$;
(e) Básica; $HCl + 2H_2SO_4 \rightarrow HOSO_2Cl + [H_3O]^+ + [HSO_4]^-$

8.12 (a) $Ph_2C{=}CH_2 + HCl \rightleftharpoons [Ph_2CCH_3]^+ + Cl^-$; el equilibrio se altera por $Cl^- + BCl_3 \rightarrow [BCl_4]^-$ con un aumento de la conductividad pero la adición de más BCl_3 no tiene efecto.
(b) $N_2O_4 \rightleftharpoons [NO]^+ + [NO_3]^-$
$[NO_3]^- + H_2SO_4 \rightleftharpoons [NO_2]^+ + [HSO_4]^- + [OH]^-$
$[OH]^- + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons [H_3O]^+ + 2[HSO_4]^-$
Global: $H_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightleftharpoons [NO]^+ + [NO_2]^+ + [H_3O]^+ + 3[HSO_4]^-$

8.15 (a) Al–Cl terminal y puente son enlaces 2c-2e; enlaces localizados; (b) $[Al_2Cl_7]^- + AlCl_3 \rightleftharpoons [Al_3Cl_{10}]^-$.

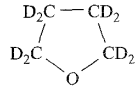
8.17 (a) BF_3; SbF_5; (b) agente oxidante y aceptor de F^-; (c) $Na + N_2O_4 \rightarrow NO(g) + NaNO_3$.

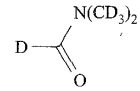
8.18 $[\mathrm{I}]^- = [Ga(NH_2)_4]^-$; $[\mathrm{II}]^- = [Ga(NH)_2]^-$

8.19 (a) $SbCl_3 \rightleftharpoons [SbCl_2]^+ + [SbCl_4]^-$; (b) $AgNO_3 + NOCl \rightarrow AgCl + N_2O_4$; (c) $Cr(NH_2)_3$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cr(NH_2)_4]^-$

Capítulo 9

9.2 (b)





9.3 Señal de tres líneas 1 : 1 : 1.

9.4 La muestra contiene pequeñas cantidades de CD_2HCN; el acoplamiento espín-espín $^1H-^2H$ da una señal 1 : 2 : 3 : 2 : 1; CDH_2CN y CH_3CN están presentes en cantidad despreciable.

9.5 Reacción $D_2O + AlCl_3$ para preparar DCl; después $Li[AlH_4] + DCl$; medida precisa de M_r o de la densidad del agua formada en la combustión.

9.6 En disoluciones diluidas, *terc*-BuOH ≈ monomérico; 3610 cm^{-1} debida a ν(OH); en disoluciones más concentradas, la asociación por enlace de hidrógeno debilita el enlace covalente O–H; la banda (ancha) se desplaza a frecuencia más baja.

9.7 La posición del equilibrio $MCl + HCl \rightleftharpoons M[HCl_2]$ está gobernado por la energía de red relativa de MCl y $M[HCl_2]$.

9.10 (a) $KH + NH_3 \rightarrow KNH_2 + H_2$; $KH + EtOH \rightarrow KOEt + H_2$

9.11 (a) $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$;
(b) $2LiH \rightarrow 2Li + H_2$;
(c) $CaH_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$;
(d) $Mg + 2HNO_3 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + H_2$
(e) $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$;
(f) $CuO + H_2 \xrightarrow{\Delta} Cu + H_2O$.

9.12 H_2O_2 es cinéticamente estable.

9.13 (b) Mg: coordinación 6; octaédrica; H: coordinación 3; trigonal plana.

9.14 Relación de *números de coordinación* Al : H 6 : 2; *estequiometría* 1 : 3.

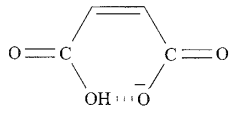
9.17 O····H····O simétrico en la unidad $[H_5O_2]^+$; cuatro H_2O unidas por enlace de hidrógeno (probables interacciones asimétricas) a los átomos H de $[H_5O_2]^+$ central; (c) tensión simétrica inactiva en IR para XY_3 D_{3h}, pero activa para XY_3 C_{3v}.

9.18 (a) -401 kJ mol^{-1}.

9.19 (b) $SiH_4 + LiAlCl_4$; $H_2 + K[PPh_2]$; $LiAlH_4 + 3LiCl$

9.20 BeH_2, cadena polimérica; $[PtH_4]^{2-}$, plano-cuadrado; NaH, hidruro salino; $[NiH_4]^{4-}$, M(0); $[PtH_6]^{2-}$, M(IV); $[TcH_9]^{2-}$, *prisma trigonal con tres topes*; $HfH_{2.1}$, no estequiométrico; AlH_3, red 3D con metales octaédricos.

9.21 (a) Enlace de hidrógeno, estructura semejante a wurtzita para ambos; (b) la viscosidad disminuye al disminuir el número de enlaces de hidrógeno por molécula; (c) el enlace de hidrógeno más fuerte del dímero en fase vapor que en el líquido disminuye $\Delta_{vap}S$; (d) $pK_a(2)$ para el ácido maleico mayor porque la interacción de enlace de hidrógeno dificulta la disociación de H^+:



Capítulo 10

10.1 (b) ns^1.

10.6 (a) $^{40}_{19}K \rightarrow {}^{40}_{18}Ar + \beta^+$; (b) 0.57 dm^3.

10.8 Da LiF y NaI.

10.9 Intercambio de haluro entre $[PtCl_4]^{2-}$ y KBr o KI.

10.11 La fase del sólido en equilibrio la sal disuelta se altera a 305 K.

10.12 (a) N^{3-} completo en la unidad, Li^+ por unidad = $6 \times \frac{1}{3} = 2$;
(b) considerar ambas capas 1 y 2 para obtener Li_3N.

10.14 Desproporcionación.

10.15 (a) $[O_2]^-$; (b) $[O_2]^{2-}$; (c) $[O_3]^-$; (d) $[N_3]^-$; (e) N^{3-}; (f) Na^-.

10.17 (a) $[C{\equiv}N]^-$ isoelectrónico de CO; enlace como en CO (Sección 1.17); (b) como para KOH (Sección 10.6).

10.19 (a) $NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$;
(b) $KOH + CH_3CO_2H \rightarrow [CH_3CO_2]K + H_2O$;
(c) $2NaN_3 \rightarrow 2Na + 3N_2$;
(d) $K_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2O_2 \rightarrow 2KOH + H_2O + \frac{1}{2}O_2$;
(e) $NaF + BF_3 \rightarrow Na[BF_4]$;
(f) Cátodo: $K^+ + e^- \rightarrow K$; ánodo: $2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$;
(g) Cátodo: $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2[OH]^- + H_2$; ánodo: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$.

10.20 (a) $K_2SO_4 + H_2O$; (b) $NaHSO_3$, o $Na_2SO_3 + H_2O$; (c) $K[C_2H_5O] + H_2O$; (d) $Na[(CH_3)_2HCO] + H_2$; (e) $NaHCO_3$, o $Na_2CO_3 + H_2O$; (f) HCO_2Na; (g) $Cs_2[C_2O_4] + 2H_2O$; (h) $NaBH_4 + NaCl$.

10.21 (a) -18 kJ mol^{-1}; (b) NaCl.

10.22 (a) $Li_3N + 3H_2O \rightarrow 3LiOH + NH_3$; (b) M = Li; A = Li_2O; B = H_2.

10.23 (a) Para especies en fase gas, orden de enlace = 0.

10.24 (b) Solubles: $NaNO_3$, $RbNO_3$, Cs_2CO_3, Na_2SO_4, LiCl.

10.25 Li_3N, combinación directa de elementos, estructura en capas; NaOH, neutraliza HNO_3, no hay desprendimiento de gas; Cs, reacciona explosivamente con H_2O; Cs_7O, subóxido; Li_2CO_3, moderadamente soluble; $NaBH_4$, reductor; Rb_2O, básico y estructura de antifluorita; Li, EI_1 más elevada de los metales del grupo 1.

Capítulo 11

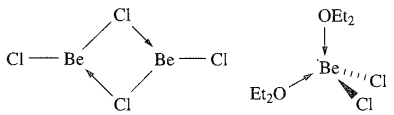
11.2 $Ca(OH)_2 = 1.05 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3};
$Mg(OH)_2 = 1.12 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3};
solubilidad relativa = 94 : 1.

11.3 (a) $3Mg + N_2 \xrightarrow{\Delta} Mg_3N_2$;
(b) $Mg_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 2NH_3 + 3Mg(OH)_2$.

11.4 (a) Mg^{2+} sustituye los iones Na^+ y $[C{\equiv}C]^{2-}$ sustituye Cl^- en la red de NaCl; $[C{\equiv}C]^{2-}$ no es esférico, por tanto elongación en un eje; (b) rotación libre de $[CN]^-$ en NaCN significa que el ion $[CN]^-$ es pseudoesférico.

11.5 (a) $[NH_4]_2[BeF_4] \xrightarrow{\Delta} BeF_2 + 2NH_4F$
(b) $2NaCl + BeCl_2 \rightarrow Na_2[BeCl_4]$
(c) $BeF_2 \xrightarrow{\text{agua}} [Be(H_2O)_4]^{2+} + 2F^-$

11.6 (a) *Véase* **11A**; (b) *véase* **11B**;



(11A) (11B)

11.7 (a) *Véase* Figura 5.21; (b) por celda unidad, dos iones Mg^{2+} y cuatro F^- dando una relación $Mg^{2+}:F^-$ 1 : 2.

11.9 (a) $CaCl_2$ forma un hidrato; $CaH_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$.

11.10 (a) *Véase* discusión sobre la desproporcionación de CaF en la Sección 5.16; (b) disolver cada uno en HCl diluido, medir ΔH_r° y aplicar el ciclo de Hess.

11.11 (a) SrO_2 y H_2O_2, base y ácido conjugado respectivamente; HCl y $SrCl_2$, ácido y base conjugada respectivamente; (b) base + ácido débil: $BaO_2 + 2H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + H_2O_2$.

11.12 (a) $MO + H_2O \rightarrow M(OH)_2$: Sr, $\Delta H_r^\circ = -81.5$; Ba, $\Delta H_r^\circ = -105.7$ kJ mol^{-1}.

11.13 (a) Burbujear CO_2 a través de lechada de cal; (b) $Ca(OH)_2(aq) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$; (c) precipitado blanco; apariencia «lechosa».

11.16 Se forma un complejo como $[MgOMg]^{2+}$ o su hidrato en $MgCl_2(aq)$.

11.17 (b) Formación de $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ favorecida termodinámicamente; (c) cambio de fase hcp → bcc.

11.18 (a) Estructura de antifluorita para Na_2S; (b) C^{2-}, N^- y O son isoelectrónicas; (c) formación de $[Be(H_2O)_4]^{2-}$; (d) pf elevado, estabilidad a temperaturas elevadas.

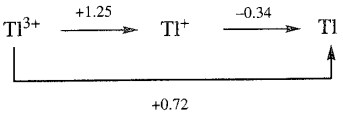
11.19 (a) $Ca(OH)_2 + H_2$; (b) $2BeH_2 + LiCl + AlCl_3$; (c) $C_2H_2 + Ca(OH)_2$; (d) $BaSO_4 + H_2O_2$; (e) $2HF + Ca(HSO_4)_2$; (f) $MgO_2 + H_2O$; (g) $MgO + CO_2$; (h) $MgO + aMg_3N_2$.

11.20 (a) **M** = Sr; **A** = $[Sr(NH_3)_6]$; **B** = $Sr(NH_2)_2$; **C** = H_2; (b) **X** = Ca; **D** = $Ca(OH)_2$

11.21 (a) $CaI_2(THF)_4$; $BaI_2(THF)_5$; $r(Ba^{2+}) > r(Ca^{2+})$; (b) moderadamente solubles: $BaSO_4$, $MgCO_3$, $Mg(OH)_2$, CaF_2; solubles, sin reacción: $BeCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$, $BaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$; reaccionan con agua: $CaO \rightarrow Ca(OH)_2$, $SrH_2 \rightarrow Sr(OH)_2$.

Capítulo 12

12.2



12.4 (a) $B_2O_3(s) + 3Mg(s) \xrightarrow{\Delta} 2B(s) + 3MgO(s)$

(b) Al_2O_3 es anfótero, Fe_2O_3 es básico; solo reacciona Al_2O_3 dejando Fe_2O_3 sólido:

$$Al_2O_3(s) + 3H_2O(l) + 2NaOH(aq) \rightarrow 2Na[Al(OH)_4](aq);$$

(c) $2Na[Al(OH)_4](aq) + CO_2(g) \rightarrow Al_2O_3 \cdot 3H_2O(s) + Na_2CO_3(aq) + H_2O(l)$

12.5 (a) *Véase* Figura 2.10; (b) multiplete 1 : 1 : 1 : 1; (c) doblete [$J(^{11}B-^{31}P)$] de cuadrupletes [$J(^{11}B-^{1}H)$]; (d) singlete.

12.6 $\Delta_r H^\circ = -851.5$ kJ por mol de Fe_2O_3 (o Al_2O_3); suficiente energía desprendida para fundir el hierro formado.

12.9 (a) Se forma $Me_3N \cdot BH_3$; el espectro ^{11}B-RMN de $THF \cdot BH_3$ y $Me_3N \cdot BH_3$ muestra dos cuadrupletes 1 : 3 : 3 : 1, a diferente desplazamiento químico; (b) no; no hay cambio en los espectros ^{11}B- o ^{31}P-RMN; (c) sí; seguimiento de la disolución por espectroscopia ^{11}B-RMN; (d) formación de complejo a través de uno o dos enlaces P → B; utilizar espectroscopia ^{11}B- o ^{31}P-RMN.

12.10 (a) El ataque del H_2O es posible en Al, más grande (pero no en B);
(b) las etapas de reacción son:
(i) $B_2H_6 \overset{\text{rápido}}{\rightleftharpoons} 2BH_3$, (ii) $BH_3 + H_2O \xrightarrow{\text{lento}}$ productos;
(c) $B(OH)_3 + 2[HF_2]^- \rightarrow [BF_4]^- + 2H_2O + [OH]^-$.

12.11 (a) $B(OEt)_3 + 3HCl$; (b) $EtOH \cdot BF_3$;
(c) $B(NHPh)_3 + 3HCl$; (d) KBF_4 (sal iónica)

12.12 (a) $Na_3[AlF_6]$; (b) $CaTiO_3$; (c) volver a escribir $Na_3[AlF_6]$ como $Na_2[NaAlF_6] \equiv NaXF_3$; la criolita tiene estructura de perovskita con $\frac{2}{3}$Na en las posiciones de Ca y Al + $\frac{1}{3}$ en las posiciones de Ti.

12.13 (a) $[MBr_6]^{3-}$, octaédrica; $[MCl_5]^{2-}$, bipiramidal trigonal; $[MBr_4]^-$, tetraédrica; (b) efectos de empaquetamiento cristalino; (c) $TlCl_3 + H_2N(CH_2)_5NH_2 + 2HCl$; $2TlCl_3 + 2CsCl$; (d) $GaCl_2$ monomérico sería paramagnético; $Ga[GaCl_4]$ contiene iones Ga^+ y $[GaCl_4]^-$ diamagnéticos.

12.14 (a) $AlF_3 + 3F^- \rightarrow [AlF_6]^{3-}$; al añadir BF_3, la formación de $[BF_4]^-$ provoca el desplazamiento y la precipitación de AlF_3. (b) Los datos indican una especie común para $GaCl_2$ y $GaCl_3$/HCl; es decir, $[GaCl_4]^-$. (c) TlI_3 sólido es $Tl^+[I_3]^-$; Tl_2O_3 hidratado es insoluble y la oxidación de $Tl^+(aq)$ a Tl_2O_3 sólido es más fácil que a $Tl^{3+}(aq)$; I_2 es oxidante.

12.15 (a) A 298 K, los H terminal y puente están implicados en un proceso dinámico; el proceso persiste a 203 K; (b) todos los núcleos ^{11}B equivalentes; quintuplete debido al acoplamiento del núcleo ^{11}B con cuatro núcleos ^{1}H equivalentes (intercambio de H terminal y puente); (c) escala temporal IR ≠ escala temporal RMN.

12.17 Enlaces localizados 2c-2e; enlaces coordinados N → Al.

12.18 B_5H_9, jaula *nido*, pirámide de base cuadrada con cuatro H puente; $[B_8H_8]^{2-}$, dodecaedro *closo*; $C_2B_{10}H_{12}$, icosaedro *closo*; *nido*-$[B_6H_9]^-$, pirámide pentagonal con tres átomos de H puente; $C_2B_{10}H_{12}$ podría tener átomos de C adyacentes (isómero 1,2) o separados (isómeros 1,7 y 1,12).

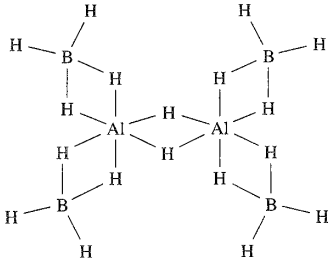
12.19 (a) Añadir dos electrones significa que el deltaedro precursor cambia de $n = 6$ (para B_5H_9) a $n = 7$ (para B_5H_{11}); predice un cambio de *nido* a *aracno*.
(b) El anión experimenta un proceso dinámico en disolución, los ocho H son equivalentes y »ven» a todos los B.

12.20 (a) 1-BrB_5H_8, isomeriza a 2-BrB_5H_8; (b) $B_4H_8(PF_3) + H_2$; (c) $K[1\text{-}BrB_5H_7] + H_2$; (d) $4B(OR)_3 + MeB(OR)_2 + 11H_2$ (el enlace B–C no se hidroliza).

12.21 (a) $Ga^+ + [I_3]^- \rightarrow Ga^{3+} + 3I^-$;
$Ga^+ + Br_2 \rightarrow Ga^{3+} + 2Br^-$;
$Ga^+ + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Ga^{3+} + 2[Fe(CN)_6]^{4-}$;
$Ga^+ + 2[Fe(bpy)_3]^{3+} \rightarrow Ga^{3+} + 2[Fe(bpy)_3]^{2+}$;
(b) $[Tl(CN)_4]^-$, $Tl(CN)_3$.

12.22 (a) Al, ≈82 000 ppm; Mg, ≈24 000 ppm; (b) oxidación: H, 8 × (−1 a 0); reducción: Ga, 2 × (+3 a 0), 1 × (+3 a +1).

12.23 (a)



(b) A = $(Cl_2B)_3BCO$.

12.24 (b) Dadores *N,N′,N″,S,S′,S″* y *N,N′,N″,N‴,O,O′,O″*.

12.25 (a) A 223 K, estructura estática, seis BH_{term} y un μ_3-H en una cara B_3; el H tope es fluxional en una jaula B_6 a 297 K pero no se intercambia con H_{term}; $J(BH_{term}) \gg J(BH_{tope})$; (b) X = $[NH_4][Ga{:}F_4]$.

Capítulo 13

13.4 $[C_{60}]^{n-}$ ocupan ocho posiciones vértice y seis cara = $(8 \times \frac{1}{8}) + (6 \times \frac{1}{2}) = 4$; K^+ ocupan nueve posiciones dentro de la celda unidad y 12 posiciones extremo = $9 + (12 \times \frac{1}{4}) = 12$; $[C_{60}]^{n-}{:}K^+ = 1:3$.

13.6 (a) Mg_2C_3 y CaC_2 contienen iones $[C{=}C{=}C]^{4-}$ y $[C{\equiv}C]^{2-}$, respectivamente; ThC_2 contiene $[C_2]^{4-}$; TiC es un carburo intersticial; (b) $[NH_4]Br$ actúa como ácido en NH_3 líquido; (c) Si–H (o Si–D) no se rompe en la etapa determinante de la velocidad y probablemente $[OH]^-$ ataca Si.

13.8 (a) Lineal; (b) lineal; (c) piramidal trigonal; (d) bipiramidal trigonal; (e) tetraédrica en el Si; (f) octaédrica; (g) octaédrica; (h) tetraédrica.

13.9 (a) $[Sn_9Tl]^{3-}$ posee 11 pares de electrones para el enlace de cluster; jaula *closo*; (b) dos isómeros porque Tl puede ocupar cada una de las dos posiciones diferentes.

13.11 (a) $GeCl_4 + 2H_2O \rightarrow GeO_2 + 4HCl$; GeO_2 es dimórfico, formas rutilo y cuarzo;
(b) $SiCl_4 + 4NaOH \rightarrow Na_4SiO_4 + 4HCl$; no hay ion discreto $[SiO_4]^{4-}$, especie polimérica;
(c) $CsF + GeF_2 \rightarrow Cs[GeF_3]$; iones $[GeF_3]^-$ piramidal-trigonales;
(d) $2SiH_3Cl + H_2O \rightarrow (H_3Si)_2O + 2HCl$;
(e) $2SiF_4 + 4H_2O \rightarrow SiO_2 + 2[H_3O]^+ + [SiF_6]^{2-} + 2HF$; $[SiF_6]^{2-}$ octaédrico;
(f) $2[Bu_4P]Cl + SnCl_4 \rightarrow [Bu_4P]_2[SiCl_6]$; $[SiCl_6]^{2-}$ octaédrico.

13.12 Todos los desdoblamientos se deben a acoplamientos $^{119}Sn{-}^{19}F$; todas las especies son octaédricas: (a) un único ambiente de F; (b) los isómeros *trans* y *cis* tienen ambos dos posiciones equivalentes de F; (c) A = isómero *mer* con dos posiciones de F (1 : 2); B = isómero *fac* con tres núcleos F equivalentes; (d) A = *trans*-Cl dando cuatro F equivalentes; B = *cis*-Cl dando dos ambientes de F (2:2); (e) dos ambientes de F (1 : 4); (f) seis F equivalentes.

13.13 (a) $[Sn(OH)_6]^{2-} + H_2$; (b) $PbSO_4$; (c) Na_2CS_3;
(d) polímeros $—SiH_2O—$; (e) $ClCH_2SiH_3$.

13.14 (a) Disolver cada uno en HF(aq) concentrado, medir $\Delta_t H°$ y aplicar la ley de Hess; (b) energía de enlace Si–Si y Si–H a partir de $\Delta_c H°$ para Si_2H_6 y SiH_4; aplicar relación de Pauling; (c) determinar Pb(IV) dejándolo que oxide I^- y valorar el I_2 formado con tiosulfato (o calentar con HCl, hacer pasar Cl_2 por KI(aq) y valorar el I_2 formado con tiosulfato).

13.15 A 1000 K, CO es más estable termodinámicamente que SnO_2; C reduce SnO_2 a 1000 K pero no a 500 o 750 K.

13.16 (a) Fe^{2+} sustituye a Mg^{2+} sin cambio estructural (r_{ion}, *véase* Apéndice 6); (b) *véase* Figura 13.19 para comprobar que Al^{3+} puede sustituir a Si^{4+} conservando la neutralidad eléctrica por sustitución de Na^+ por Ca^{2+}; (c) Al^{3+} puede sustituir a Si^{4+} en la estructura de la sílice y el Li^+ intersticial mantiene la neutralidad eléctrica.

13.17 I = $(CN)_2$; II = CS_2; III = CO_2; todo $D_{\infty h}$

13.18 KCN(aq) es muy alcalino debido a la hidrolisis; $[CN]^-$ no puede competir con $[OH]^-$ por Al^{3+}.

13.19 (a) $NH_3 + H_2CO_3$; después se forma $CO_2 + H_2O$; (b) lo mismo que (a); (c) $NH_3 + H_2CO_2S$; después se forma $OCS + H_2O$.

13.20 (b) Lineal; (c) anillo Sn_4F_4, cada Sn tiene un par solitario; enlaces sencillos Sn–F localizados.

13.21 SiF_4, gas, moléculas tetraédricas; Si, semiconductor; Cs_3C_{60}, superconductor a 40 K; SnO, anfótero; $[Ge_9]^{4-}$, ion de Zintl; GeF_2, análogo de carbeno; $[SiO_4]^{4-}$, su sal de Ca^{2+} es un componente del cemento; PbO_2, óxido ácido; $Pb(NO_3)_2$, sal soluble en agua que no descompone; SnF_4, estructura laminar, Sn octaédrico.

13.22 (b) $Pb(NO_3)_2$, $PbCl_2$, $Pb(O_2CCH_3)_2$; (c) 230 cm^{-1}, bending mode; 1917 cm^{-1}, ν(CN); 1060 cm^{-1}, ν(CCl).

13.23 (a) $NaCl + H_3GeOCH_3$; (b) $CaNCN + C$; (c) $Mg(OH)_2 +$ $+ SiH_4$ + higher silanes; (d) $KF + Si$; (e) [Ge(1,2-

$O_2C_6H_4)_3]^{2-}$; (f) $2SiH_3I + O_2$; (g) *véase* la Ecuación 13.11; (h) $Na_2[Sn(OH)_6]$.

13.24 (c) $[C_2O_4]^{2-}$, D_{2h}; $[C_2S_4]^{2-}$, D_{2d}

Capítulo 14

14.1 (a) 0; (b) +5; (c) +3; (d) +4; (e) +2; (f) −3; (g) −1; (h) 0; (i) +5; (j) +3; (k) +5.

14.2 (a) +932; (b) −274; (c) −450 kJ por mol de reacción.

14.4 (a) $Ca_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$;
(b) $NaOH + NH_4Cl \rightarrow NaCl + NH_3 + H_2O$;
(c) $Mg(NO_3)_2 + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2(s) + 2NH_4NO_3$;
(d) $AsH_3 + 4I_2 + 4H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + 8HI$;
(e) $PH_3 + KNH_2 \xrightarrow{NH_3\ líquido} KPH_2 + NH_3$.

14.5 (a) El HCl(aq) está totalmente ionizado; las disoluciones de NH_3 contienen NH_3 disuelto; (b) $[NH_4][NH_2CO_2]$ es la sal de un ácido muy débil.

14.7 $HNO_3(aq) + 6H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons NH_2OH(aq) + 2H_2O(l)$ $[BrO_3]^-(aq) + 6H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons Br^-(aq) + 3H_2O(l)$ $NH_2OH(aq) + [BrO_3]^-(aq) \rightarrow HNO_3(aq) + Br^-(aq) + H_2O(l)$

14.8 (a) $3NaNH_2 + NaNO_3 \rightarrow NaN_3 + 3NaOH + NH_3$;
(b) Na with liquid NH_3;
(c) $2NaN_3 + Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb(N_3)_2 + 2NaNO_3$.

14.9 (a) Las especies incluyen $[CN_2]^{2-}$, $[NO_2]^+$, $[NCO]^-$;
(b) esquema de enlace similar al de CO_2.

14.10 (b) La celda unidad contiene dos As completos y $[(4 \times \frac{1}{4}) + (8 \times \frac{1}{8})]$ Ni = 2 Ni; es decir, 1 : 1.

14.11 (a) Difracción de electrones o espectroscopia vibracional;
(b) Espectroscopia Raman (no IR).

14.12 (b) Suponer iones $[PCl_4]^+$ y $[PCl_6]^-$ *esféricos*.

14.13 Cada ion contiene centros de F equivalentes: (a) doblete (acoplamiento con ^{31}P); (b) señal 1:1:1:1:1:1 (acoplamiento con ^{121}Sb) superpuesto a una señal 1:1:1:1:1:1:1:1:1 (acoplamiento con ^{123}Sb), abundancia relativa ^{121}Sb:$^{123}Sb \approx 1:1$.

14.14 (a) $[PCl_4]^+[SbCl_6]^-$; (b) $K^+[AsF_6]^-$; (c) $[NO]^+[SbF_6]^-$; (d) $[H_2F]^+[SbF_6]^-$; la tendencia a la formación de puente Sb–F–Sb puede dar $[Sb_2F_{11}]$ o asociación más elevada.

14.15 (a) *Véase* Figura 14.12b y **14.41**; $[Sb_2F_{11}]^-$, no hay pares solitarios, 12 electrones en la capa de valencia de cada centro Sb(V); $[Sb_2F_7]^-$, un par solitario y cuatro pares enlazantes por Sb(III) dan una disposición bipiramidal trigonal con pares solitarios ecuatoriales; (b) cadenas con Bi(III) octaédrico.

14.16 $[NO]^+$ es isoelectrónico de CO y el diagrama OM es similar; NO tiene un electrón más que $[NO]^+$ y ocupa un OM π^*; la frecuencia de vibración depende de la constante de fuerza, que aumenta al hacerlo la fuerza de enlace.

14.17 **B** = N_2O.

14.19 (a) Red de rutilo triple; (b) se necesitan tres celdas unidad tipo rutilo para dar una descripción inequívoca de la red; (c) O: coordinación 3; Fe: coordinación 6; Sb: coordinación 6; (d) Fe: uno central + ocho vértice = 2 Fe; Sb: dos centrales + ocho extremo = 4 Sb; O: diez centrales + cuatro cara = 12 O; estequiometría = 2 : 4 : 12 = 1 : 2 : 6.

14.20 (a) $[P_3O_{10}]^{5-}$ da dos señales en el espectro ^{31}P-RMN (integral relativa 2 : 1); $[P_4O_{13}]^{6-}$ da dos señales con la misma integral. (b) AsF_5 es isoestructural de PF_5, **14.32**; dos picos ^{19}F de integral relativa 3 : 2 (ec : ax) se fusionan a temperatura más elevada si tiene lugar un rápido intercambio. (c) Consultar la Figura 14.19a sustituyendo tres Cl por NMe_2; tres posibles isómeros dan una, dos o tres señales en el espectro ^1H-RMN; o utilizar ^{31}P-RMN.

14.21 (a) Si $2Ti(III) \rightarrow 2Ti(IV)$, el cambio en el estado de oxidación de N es −1 a −3; el producto es NH_3. (b) Si $2Ag(I) \rightarrow 2Ag(0)$, el cambio en el estado de oxidación de P es +3 a +5; el producto es $[PO_4]^{3-}$. (c) Si $2I(0) \rightarrow 2I(-1)$ dos veces, el cambio en el estado de oxidación de P es +1 a +3 a +5; es decir, $H_3PO_2 \rightarrow H_3PO_3 \rightarrow H_3PO_4$.

14.22 (a) Tetraédrica; (b) plana; (c) piramidal trigonal en N, angular en O; (d) tetraédrica; (e) bipiramidal trigonal con átomo de F axiales.

14.23 (a) $K^{15}NO_3 + Al$, $NaOH(aq) \rightarrow {}^{15}NH_3$; pass over Na; (b) oxidar $^{15}NH_3$ [*véase* apartado (a)] con CuO o NaOCl; (c) $K^{15}NO_3 + Hg$, $H_2SO_4 \rightarrow {}^{15}NO$; combina con Cl_2, $AlCl_3$.

14.24 (a) Reducir a $^{32}P_4$; tratar con NaOH(aq);
(b) $^{32}P_4$ [*véase* apartado (a)] + cantidad limitada de Cl_2; hidrolisis del producto;
(c) $^{32}P_4$ [*véase* apartado (a)] + exceso de S a $^{32}P_4S_{10}$; tratar con Na_2S.

14.25 **D** = N_2.

14.26 La combinación de Al + P es isoelectrónica de Si + Si.

14.27 (a) $J(^{11}B–^{31}P)$; ^{31}P, $I = \frac{1}{2}$; ^{11}B, $I = \frac{3}{2}$.

14.28 (a) $[PI_4]^+[GaBr_4]^-$; (b) $[P(OH)Br_3]^+[AsF_6]^-$;
(c) $2PbO + 4NO_2 + O_2$; (d) $K[PH_2] + H_2$;
(e) $NH_3 + 3LiOH$; (f) $H_3AsO_3 + H_2SO_4$;
(g) $BiOCl + 2HCl$; (h) $H_3PO_3 + 3HCl$.

14.29 (b) El Bi se comporta como un metal típico;
(c) $[X]^- = [Fe(NO_3)_4]^-$

14.30 (a) Doblete (939 Hz) de dobletes (731 Hz) de quintupletes (817 Hz); (b) $[BiF_7]^{2-}$ como es de esperar por RPECV; (b) $[SbF_6]^{3-}$ debe tener un par inactivo estereoquímicamente.

14.31 (b) **A** = $AsOCl_3$; C_{3v} consistente con monómero; C_{2h} consistente con dímero (estructura **14.37**).

Capítulo 15

15.1 (b) ns^2np^4.

15.2 $^{209}_{83}Bi(n,\gamma)\,^{210}_{83}Bi \xrightarrow{\beta^-} {}^{210}_{84}Po$.

15.3 Ánodo: $4[OH]^-(aq) \rightarrow O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^-$; cátodo: $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$.

15.4 $8E \rightarrow 4E_2$: $\Delta H_r^\circ = -1992$ kJ mol^{-1} para E = O, y -1708 kJ mol^{-1} para E = S; $8E \rightarrow E_8$: $\Delta H_r^\circ = -1168$ kJ mol^{-1} para E = O, y -2128 kJ mol^{-1} para E = S.

15.5 (a) $E_{cel}^\circ = 1.08$ V, por tanto ΔG_r° es negativa; (b) 59.9 g dm^{-3}.

15.6 (a) $2Ce^{4+} + H_2O_2 \rightarrow 2Ce^{3+} + O_2 + 2H^+$;
(b) $2I^- + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$

15.7 (a) $Mn(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$; (b) MnO_2 cataliza la descomposición de H_2O_2: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$

15.8 (a) Angular; (b) piramidal trigonal; (c) angular; (d) balancín; (e) octaédrica; (f) angular en cada S (dos isómeros).

15.9 (a) SF_4 es un dador o aceptor de F^-; BF_3 es un aceptor de F^-; CsF es una fuente de F^-; (b) da RCF_3.

15.12 $[TeF_7]^-$ es bipiramidal pentagonal; un octuplete en el espectro ^{125}Te-RMN significa que es fluxional en la escala temporal de RMN; espectro ^{19}F-RMN, singlete para los átomos de F unidos a Te sin espín activo; 0.9% ^{123}Te y 7.0% ^{125}Te se acoplan para dar dos dobletes, es decir, satélites.

15.13 (a) Todos son isoelectrónicos e isoestructurales; (b) isoelectrónicos: CO_2, SiO_2 y $[NO_2]^+$; isoestructurales CO_2 y $[NO_2]^+$; isoelectrónicos: SO_2 y TeO_2, pero no isoestructurales; (c) todos isoelectrónicos, pero solo SO_3 y $[PO_3]^-$ son isoestructurales; (d) todos son isoelectrónicos e isoestructurales.

15.14 (a) SO_3, trigonal plana; $[SO_3]^{2-}$, piramidal trigonal.

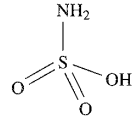
15.16 (a) La reacción necesaria es: $[SO_4]^{2-} + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons S^{2-} + 2H_2O$; asistida por $[H^+]$ muy elevada y solubilidad de CuS muy baja. (b) Esperado por RPECV. (c) El precipitado blanco es $Ag_2S_2O_3$, se disuelve dando $[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$; desproporcionación de $[S_2O_3]^{2-}$

$$[S_2O_3]^{2-} + H_2O \rightarrow S^{2-} + [SO_4]^{2-} + 2H^+$$

producida por la eliminación de S^{2-} como Ag_2S insoluble.

15.17 (a) $[S_2O_4]^{2-} + 2Ag^+ + H_2O \rightarrow [S_2O_5]^{2-} + 2Ag + 2H^+$;
(b) $[S_2O_4]^{2-} + 3I_2 + 4H_2O \rightarrow 2[SO_4]^{2-} + 6I^- + 8H^+$.

15.18



15.20 S_2O, **15.38**; $[S_2O_3]^{2-}$, **15.55**; NSF, **15.61**; NSF_3, **15.62**; $[NS_2]^+$, **15.68**; S_2N_2, **15.66**.

15.21 S_∞, polímero quiral; $[S_2O_8]^{2-}$, oxidante fuerte; $[S_2]^-$, azul, paramagnético; S_2F_2, dos isómeros monoméricos; Na_2O, estructura de antifluorita; $[S_2O_6]^{2-}$, contiene un enlace S–S débil; PbS, negro, sólido insoluble; H_2O_2, se desproporciona en presencia de Mn^{2+}; HSO_3Cl, explosivo con H_2O; $[S_2O_3]^{2-}$, reductor fuerte; H_2S, gas tóxico; SeO_3, tetrámero en estado sólido.

15.22 (a) Precipitado de CuS; se forma $Na_2[CuS_2]$ soluble;
(b) $H_2O + SO_2 \rightarrow H_2SO_3$;
$SO_2 + H_2SO_3 + 2CsN_3 \rightarrow Cs_2S_2O_5 + 2NH_3$

15.23 (a) $[SF_3]^+[SbF_6]^-$; (b) HSO_3F; (c) $2NaCl + H_2S_4$;
(d) $[HSO_4]^- + 2I^- + 2H^+$; (e) $NSF + Cs[AsF_6]$;
(f) $H_2SO_5 + HCl$; (g) $SO_2 + [SO_4]^{2-}$.

15.24 (b) *Véase* Figura 9.7 y discusión; (c) Al_2Se_3, SF_4, SeO_2; cinéticamente estable: SF_6.

15.25 (a) Plano; (b) $d(Se-Se) < 2r_{cov}$; sugiere algo de carácter π.

Capítulo 16

16.2 (a) $2X^- + Cl_2 \rightarrow X_2 + 2Cl^-$ (X = Br o I); (b) *véase* Reacción 10.1; para impedir la recombinación de Na y Cl_2;
(c) $F_2 + H_2 \rightarrow 2HF$; reacción explosiva en cadena.

16.3 Las repulsiones par solitario-par solitario entre O y F debilitan el enlace.

16.5 ClF, 170; BrF, 185; BrCl, 213; ICl, 232; IBr, 247 pm; la concordancia con la Tabla 16.3 es buena cuando $[\chi^P(Y) - \chi^P(X)]$ es pequeña.

16.16 (a) $2AgCl + 2ClF_3 \rightarrow 2AgF_2 + Cl_2 + 2ClF$ (AgF_2, no AgF, porque ClF_3 es un oxidante muy fuerte);
(b) $2ClF + BF_3 \rightarrow [Cl_2F]^+[BF_4]^-$;
(c) $CsF + IF_5 \rightarrow Cs^+[IF_6]^-$;
(d) $SbF_5 + ClF_5 \rightarrow [ClF_4]^+[SbF_6]^-$ o
$2SbF_5 + ClF_5 \rightarrow [ClF_4]^+[Sb_2F_{11}]^-$;
(e) $Me_4NF + IF_7 \rightarrow [Me_4N]^+[IF_8]^-$;
(f) $K[BrF_4] \xrightarrow{\Delta} KF + BrF_3$.

16.8 (a) Plano-cuadrada; (b) angular; (c) balancín; (d) bipiramidal pentagonal; (e) plana (*véase* **16.8**); (f) octaédrica; (g) piramidal de base cuadrada.

16.9 (a) BrF_5: doblete y quintuplete (J_{FF}), intensidad relativa 4 : 1; $[IF_6]^+$: singlete; (b) BrF_5 es probable que sea fluxional, el espectro limitante a temperatura elevada es singlete; $[IF_6]^+$: singlete a cualquier temperatura.

16.11 (a) Balancín; (b) *véase* **16.27**, (c) angular, (d) pirámide de base cuadrada.

16.12 (a) In cold alkali:
$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaOCl + H_2O$;
in hot alkaki:
$3Cl_2 + 6NaOH \rightarrow NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O$;
(b) $[IO_4]^- + 2I^- + H_2O \rightarrow [IO_3]^- + I_2 + 2[OH]^-$;
$[IO_3]^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$;
(c) $[IO_4]^-$.

16.14 (a) $[ClO_3]^- + 6Fe^{2+} + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 6Fe^{3+} + 3H_2O$;
(b) $[IO_3]^- + 3[SO_3]^{2-} \rightarrow I^- + 3[SO_4]^{2-}$
(la reducción parcial también es posible);
(c) $[IO_3]^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 2Br_2 + IBr + 3H_2O$.

16.15 (a) Determinar cloro total por adición de un exceso de I^- y valoración con tiosulfato; solo HCl es un ácido fuerte por

tanto la concentración puede determinarse por medida del pH. Se obtiene ΔH_r° midiendo K a diferentes temperaturas.
(b) Neutralizar la disolución de una cantidad pesada del óxido con $NaHCO_3$ y valorar I_2 con tiosulfato; añadir exceso de HCl diluido y valorar de nuevo.
(c) Espectroscopia Raman para obtener la frecuencia de tensión, la de $[Cl_2]^-$ < Cl_2.

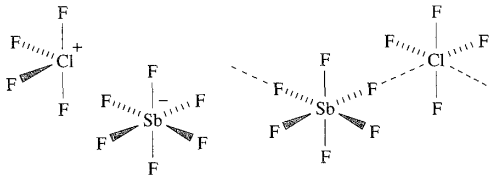
16.16 (a) HF vapor es polimérico, los enlaces de hidrógeno no se rompen en la vaporización; los del H_2O, sí. (b) El complejo de yoduro con Ag^+ debe ser más estable que el complejo de cloruro.

16.17 (a) Formación de enlace de hidrógeno N–H···F; estructura similar a la del hielo. (b) Para el producto HX, HI tiene el enlace más débil.

16.18 (a) $10CsF + I_2O_5 + 3IF_5 \rightarrow 5Cs_2IOF_5$;
$5CsF + I_2O_5 + 3IF_5 \rightarrow 5CsIOF_4$; not redox;
(b) -150 kJ mol^{-1}.

16.19 (b) Interacciones que implican $\pi_g^*(2p_x)^1$ $\pi_g^*(2p_y)^1$ de O_2 y $\pi_g^*(3p_x)^2$ $\pi_g^*(3p_y)^1$ de $[Cl_2]^+$ dan interacciones de enlace en el plano (tipo σ) y fuera del plano (tipo π).

16.20 (b)



16.21 $HClO_4$, ácido fuerte; CaF_2, estructura prototipo; I_2O_5, anhidrido de HIO_3; ClO_2, radical; $[BrF_6]^+$, requiere un agente de fluoración potente; $[IF_6]^-$, octaédrica distorsionada; HOCl, ácido débil; HOCl, complejo de transferencia de carga; ClF_3, utilizado para fluorar uranio; RbCl, el sólido contiene cloruro octaédrico; I_2Cl_6, halógeno en un ambiente de coordinación plano cuadrado.

Capítulo 17

17.2 He_2, $\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^2$; $[He_2]^+$, $\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^1$.

17.3 XeF_2 lineal; XeF_4 plano-cuadrada; XeF_6 octaédrica distorsionada.

17.4 Ocho pares enlazantes y un par solitario; par solitario estereoquímicamente inactivo.

17.5 (a) A partir de la hidrolisis de XeF_2; ΔH_f° (HF, 298 K) es conocida. (b) Utilizar el ciclo termoquímico que relaciona $[XeF_2(s)]$, $[XeF_2(g)]$, $[Xe(g) + 2F(g)]$, $[Xe(g) + F_2(g)]$.

17.6 Considerar $Xe + Cl_2 \rightarrow XeCl_2$ frente al análogo de F; enlace Xe–Cl más débil que Xe–F; enlace Cl–Cl más fuerte que F–F.

17.7 A partir del ciclo de Born-Haber suponiendo la energía de red de XeF y CsF ≈ igual.

17.8 $[XeO_6]^{4-}$, octaédrica; $XeOF_2$, forma de **T**; $XeOF_4$, piramidal cuadrada (O apical); XeO_2F_2, balancín; XeO_2F_4, octaédrica; XeO_3F_2, bipiramidal trigonal (F axial).

17.9 (a) $CsF + XeF_4 \rightarrow Cs[XeF_5]$;
(b) $SiO_2 + 2XeOF_4 \rightarrow SiF_4 + 2XeO_2F_2$
o: $SiO_2 + XeOF_4 \rightarrow SiF_4 + XeO_3$;
(c) $XeF_2 + SbF_5 \rightarrow [XeF][SbF_6]$
o: $2XeF_2 + SbF_5 \rightarrow [Xe_2F_3][SbF_6]$;
o: $XeF_2 + 2SbF_5 \rightarrow [XeF][Sb_2F_{11}]$
(d) $2XeF_6 + 16[OH]^- \rightarrow [XeO_6]^{4-} + Xe + O_2 + 8H_2O + 12F^-$;
(e) $2KrF_2 + 2H_2O \rightarrow 2Kr + O_2 + 4HF$.

17.11 (a) Doblete asignado a dos F_{term}; triplete debido a F_{puente}; $J(F_{term} - F_{puente})$.

17.12 (a) $[KrF][AuF_6] + Kr$; (b) $Rb[HXeO_4]$;
(c) $Xe + Cl_2 + [XeF][Sb_2F_{11}] + SbF_5$;
(d) $Kr(OTeF_5)_2 + BF_3$;
(e) $[C_6F_5Xe]^+[CF_3SO_3]^- + Me_3SiF$;
(f) $[C_6F_5Xe]^+ + C_6F_5IF_2$.

17.14 KrF_2 D_{8h}; tensión simétrica es inactiva en IR.

17.15 XeF_2, interacción 3c-2e, orden de enlace Xe–F = $\frac{1}{2}$; $[XeF]^+$, OM enlazante σ, orden de enlace Xe–F = 1.

Capítulo 18

18.1 (a) $MeBr + 2Li \xrightarrow{Et_2O} MeLi + LiBr$;
(b) $Na + (C_6H_5)_2 \xrightarrow{THF} Na^+[(C_6H_5)_2]^-$;
(c) $^nBuLi + H_2O \rightarrow {}^nBuH + LiOH$;
(d) $Na + C_5H_6 \rightarrow Na^+[C_5H_5]^-$; es decir Na[Cp].

18.4 (a) $Mg + 2C_5H_6 \rightarrow (\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Mg$ (es decir Cp_2Mg);
(b) $MgCl_2 + LiR \rightarrow RMgCl + LiCl$ o
$MgCl_2 + 2LiR \rightarrow R_2Mg + 2LioCl$;
(c) $RBeCl \xrightarrow{LiAlH_4} RBeH$.

18.5 Para hacer que cada centro de Mg tenga coordinación 4, $n = 4$.

18.6 (a) Valor de K más pequeño cuando el impedimento estérico de R es más pequeño; está favorecido el dímero.

18.7 (a) $Al_2Me_6 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 6CH_4$
(b) $nAlR_3 + nR'NH_2 \rightarrow (RAlNR')_n + 2nRH$
(por ejemplo $n = 2$);
(c) $Me_3SiCl + Na[C_5H_5] \rightarrow Me_3Si(\eta^1\text{-}C_5H_5) + NaCl$;
(d) $2Me_2SiCl_2 + Li[AlH_4] \rightarrow 2Me_2SiH_2 + LiCl + AlCl_3$.

18.9 Antraceno (L) y K dan $K^+[(L)]^-$; el anión radical actúa como reductor, Sn(IV) → Sn(II) (regenera el antraceno); KBr es el segundo producto.

18.10 (a) Cadena similar a **18.26**; octaédrico; (b) cadena; bipiramidal trigonal; (c) monomérica; tetraédrico; (d) monomérica; octaédrico.

18.11 (a) Et_3SnOH o $(Et_3Sn)_2O$; (b) $(\eta^1\text{-Cp})Et_3Sn$; 00(c) $(Et_3Sn)_2S$; (d) Et_3PhSn; (e) $Et_3SnSnEt_3$

18.12 (a) El ángulo de inclinación de anillos C_5 aumenta al hacerlo el impedimento estérico de R.

18.13 **A** = $Br_2InCHBr_2 \cdot C_4H_8O_2$;
B = $[Ph_4P]^+{}_3[HC(InBr_3)_3]^{3-}$.

18.15 (a) $Me_3Sb \cdot BH_3$; (b) Me_3SbO; (c) Me_3SbBr_2; (d) Me_3SbCl_2; $[Me_6Sb]^-$; (e) Me_4SbI; (f) Me_3SbBr_2; $Me_3Sb(OEt)_2$.

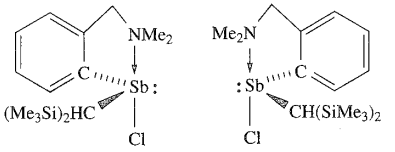
18.21 (a) Los anillos paralelos dan como resultado una molécula no polar; el momento dipolar observado implica que los anillos están inclinados; (b) $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Be$, todos los grupos Me equivalentes; $(\eta^5\text{-}C_5HMe_4)(\eta^1\text{-}C_5HMe_4)Be$ en el sólido; en disolución molécula fluxional con anillos equivalentes: dos ambientes de Me y protones CH equivalentes.

18.22 **A** = $[RP = PRMe]^+[CF_3SO_3]^-$ (R = 2,4,6-$^tBu_3C_6H_2$);
B = RMeP–PMeR.

18.23 (a) $MeC(CH_2SbCl_2)_3 + 6Na \rightarrow MeC(CH_2Sb)_3 + 6NaCl$; Sb–Sb bond formation.

18.24 (a) $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Ge]^+[MCl_3]^-$ (M = Ge o Sn); (b) δ 121.2 (C_{anillo}), 9.6 (CMe); (c) ion molecular = $[C_{10}H_{15}Ge]^+$, Ge tiene cinco isótopos; (d) piramidal trigonal $[MCl_3]^-$.

18.25 (a) **X** = Et_3Bi; **Y** = $EtBI_2$; la cadena tiene μ-I uniendo Bi con coordinación 5; (b) Ar_4Te, Ar_3TeCl y Ar_2TeCl_2 se forman inicialmente; desproporcionación:
$Ar_4Te + Ar_2TeCl_2 \rightarrow Ar_4TeCl_2 + Ar_2Te$; entonces,
$Ar_4TeCl_2 + 2LiAr \rightarrow Ar_6Te + 2LiCl$;
(c)



Capítulo 19

19.3 Tendencia en los valores de $E°$ irregular a través del periodo; la variación en la energía de ionización no es suficiente para explicar la variación de $E°$.

19.6 (a) Iones en general demasiado pequeños; (b) distribución de carga; (c) poder oxidante de O y F; (aplicar el principio de electroneutralidad en b y c).

19.7 (a) +2; d^5; (b) +2; d^6; (c) +3; d^6; (d) +7; d^0; (e) +2, d^8; (f) +3; d^1; (g) +3; d^2; (h) +3; d^3.

19.8 (a) Lineal; (b) trigonal plana; (c) tetraédrica; (d) bipiramidal trigonal *o* piramidal de base cuadrada; (e) octaédrica.

19.10 (a) Dos, axial (2 C) y ecuatorial (3 C); (b) proceso fluxional de baja energía; pseudorrotación de Berry.

19.12 Ligando trípode; bipiramidal trigonal con el N central del ligando y Cl en posición axial.

19.13 (a) Una disolución acuosa de $BaCl_2$ y $[Co(NH_3)_5Br][SO_4]$ da precipitado de $BaSO_4$; disolución acuosa de $AgNO_3$ y $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br$ da precipitado de AgBr; solo puede precipitar el ion libre; (b) necesita precipitación cuantitativa de Cl^- libre con $AgNO_3$; (c) las sales de Co(III) son isómeros de ionización; las sales de Cr(III) son isómeros de hidratación; (d) *trans* y *cis*-$[CrCl_2(H_2O)_4]$.

19.14 (a) $[Co(bpy)_2(CN)_2]^+[Fe(bpy)(CN)_4]^-$; $[Fe(bpy)_2(CN)_2]^+[Co(bpy)(CN)_4]^-$; $[Fe(bpy)_3]^{3+}[Co(CN)_6]^{3-}$; (b) *trans*- y *cis*-$[Co(bpy)_2(CN)_2]^+$, y *cis*-$[Co(bpy)_2(CN)_2]^+$ tiene isómeros ópticos; de manera análoga para $[Fe(bpy)_2(CN)_2]^+$; $[Fe(bpy)_3]^{3+}$ tiene isómeros ópticos.

19.15 Sin tener en cuenta conformaciones de los anillos quelato: (a) cuatro dependiendo de la orientación de los grupos Me; (b) dos.

19.16 8; configuración del metal Δ con ($\delta\delta\delta$), ($\delta\delta\lambda$), ($\delta\lambda\lambda$) o ($\lambda\lambda\lambda$); análogamente para Λ. Todos están relacionados como diastereómeros excepto aquellos en los que todos los centros quirales han cambiado la configuración, por ejemplo, Δ-($\delta\delta\lambda$) y Λ-($\lambda\lambda\delta$).

19.17 (a) Óptica; (b) geométrica (*cis* y *trans*) y el isómero *cis* tiene isómeros ópticos; (c) geométrica (*trans* y *cis*), plano-cuadrada; (d) no hay isómeros; disposición *cis*; (e) geométrica (*trans* y *cis*); el isómero *cis* tiene isómeros ópticos.

19.18 (a) Espectroscopia IR; (b) como en (a); ^{195}Pt es activo en RMN y los espectros ^{31}P-RMN de los isómeros *cis* y *trans* muestran satélites con J_{PtP} *cis* > *trans*; (c) espectroscopia ^{31}P-RMN, el isómero *fac* tiene un ambiente de P, el isómero *mer* tiene dos; Rh tiene espín activo, se observa doblete para *fac* (J_{RhP}); para el isómero *mer* se observa doblete de tripletes (J_{RhP} y $J_{PP'}$) y doblete de dobletes (J_{RhP} y $J_{PP'}$) con integral relativa 1 : 2.

19.19 Todos octaédricos; (a) *mer* y *fac*; (b) *cis* y *trans*, además de enantiómeros para el isómero *cis*; (c) solo isómero *mer*.

19.20 (a) $[Fe(bpy)_3]^{2+}$, $[Cr(ox)_3]^{3-}$, $[CrF_6]^{3-}$, $[Ni(en)_3]^{2+}$, $[Mn(ox)_2(H_2O_2)]^{2-}$, $[Zn(py)_4]^{2+}$, $[CoCl_2(en)_2]^+$; (b) iónico, no es realista: Mn^{7+}, O^{2-}; cargas de Mn^+ y O^{1-} sugieren que el enlace es en gran medida covalente.

19.21 (a) Chiral: *cis*-$[CoCl_2(en)_2]^+$, $[Cr(ox)_3]^{3-}$, $[Ni(phen)_3]^{2+}$, *cis*-$[RuCl(py)(phen)_2]^+$; (b) $[Pt(SCN\text{-}S)_2(Ph_2PCH_2PPh_2)]$, sencillo; $[Pt(SCN\text{-}N)_2(Ph_2PCH_2PPh_2)]$, sencillo; $[Pt(SCN\text{-}S)(SCN\text{-}N)(Ph_2PCH_2PPh_2)]$, doble, $J(^{31}P\text{–}^{31}P)$.

19.22 (a) N = centro quiral; (b) lineal $[Ag(NH_3)_2]^+$; tetraédrica $[Zn(OH)_4]^{2-}$; (c) isomería de coordinación.

19.23 (a) Tetraédrica; trigonal plana; prisma trigonal con un tope; prisma trigonal con tres topes; plano-cuadrada; lineal; (b) coordinación cúbica para Cs^+ en CsCl; en complejos, es más común encontrar dodecaédrica o antiprismática cuadrada, menos frecuente bipiramidal hexagonal.

Capítulo 20

20.2 Se absorbe verde; aparece morado.

20.3 (a) Dadores *N*; didentado; puede ser monodentado; (b) dadores *N*; didentado; (c) dador *C*; monodentado; puede formar puente; (d) dador *N*; monodentado; puede formar puente; (e) dador *C*; monodentado; (f) dadores *N*; didentado; (g) dadores *O*; didentado; (h) dador *N* o *S* monodentado; (i) dador *P*; monodentado.

20.4 $Br^- < F^- < [OH]^- < H_2O < NH_3 < [CN]^-$.

20.5 (a) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (estado de oxidación más elevado); (b) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ (ligando de campo más fuerte); (c) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (estado de oxidación más elevado); (d) $[Ni(en)_3]^{2+}$ (ligando de campo más fuerte); (e) $[ReF_6]^{2-}$ (metal de la tercera fila); (f) $[Rh(en)_3]^{3+}$ (metal de la segunda fila).

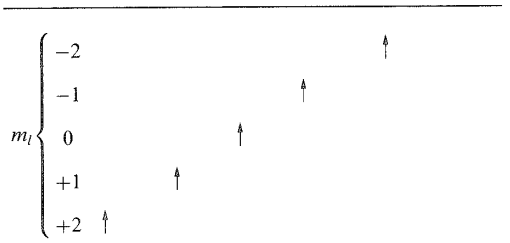
20.6 (a) En el caso d^8 no hay posibilidad de promocionar un electrón desde un orbital t_{2g} totalmente lleno a un orbital e_g *vacío*; (c) datos magnéticos (μ_{ef}).

20.8 (a) Octaédrico, d^5 bajo espín; (b) octaédrico, d^3 bajo espín; (c) octaédrico, d^4 alto espín; (d) octaédrico, d^5 alto espín; (e) plano cuadrado, d^8; (f) tetraédrico, d^7; (g) tetraédrico, d^8.

20.10 (b) $F^- < H_2O < NH_3 < en < [CN]^- < I^-$.

20.11 (a) En Co^{2+}, orbitales t_2 todos semiocupados; en Cu^{2+} tetraédrico, orbitales t_2 llenos asimétricamente y el complejo experimenta distorsión de Jahn-Teller; (b) el efecto de Jahn-Teller en el estado excitado $t_{2g}{}^3e_g{}^3$ surge cuando se promociona el electrón desde el estado fundamental $t_{2g}{}^4e_g{}^2$.

20.12 (a) *Véase* la tabla siguiente; E y T_2; (b) *véase* Tabla 20.5; tetraédrico: A_2, T_2 y T_1; octaédrico: A_{2g}, T_{2g} y T_{1g}.



M_L	+2	+1	0	−1	−2
			^2D		

20.13 (a) 10 000 cm^{-1} = 1000 nm; 30 000 cm^{-1} = 333 nm; (b) 400-700 nm; 25 000-14 285 cm^{-1}; (c) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$: verde; $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$: morado; (d) H_2O ligando de campo más débil que NH_3; la energía relativa de las transiciones se estima a partir del diagrama de Orgel: $[Ni(H_2O)_6]^{2+} < [Ni(NH_3)_6]^{2+}$; $E \propto$ número de onda o $E \propto 1/$ longitud de onda.

20.14 (a) Cr(III) es d^3, por tanto tres bandas; (b) *trans*-$[Co(en)_2F_2]^+$ tiene centro de simetría, el *cis* no; la transferencia de carga (CT) de Cl^- a Co^{3+} explica probablemente el color más intenso del complejo cloro; CT para F^- es muy poco probable.

20.15 x = (a) 4; (b) 3; (c) 2; suponiendo que pueda ignorarse el momento magnético asociado con el momento angular orbital.

20.17 (a) 1.73 μ_B; (b) tener en cuenta el acoplamiento espín-órbita.

20.18 Ni^{2+} (d^8) octaédrico no debe tener contribución orbital; Ni^{2+} tetraédrico tendrá una contribución orbital, de manera que $\mu_{ef} \neq \mu$(solo espín); todos los electrones están apareados en Ni^{2+} plano cuadrado.

20.20 La espinela normal tendría Ni^{2+} tetraédrico con dos Mn^{3+} octaédricos; la espinela inversa tendría Mn^{3+} tetraédrico, Mn^{3+} octaédrico y Ni^{2+} octaédrico; comparar valores LFSE:

$$\text{LFSE tet. } Ni^{2+} + \text{oct. } Mn^{3+} = -15\,622 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{LFSE oct. } Ni^{2+} + \text{tet. } Mn^{3+} = -13\,933 \text{ cm}^{-1}$$

Se predice espinela normal; el factor no explicado es el efecto de Jahn-Teller para Mn^{3+}; se predice espinela normal por un pequeño margen, la estructura real es espinela inversa.

20.21 (a) Diferencia en LFSE al pasar del ion aqua octaédrico al complejo cloro tetraédrico mucho menor para Co^{2+} (d^7) que para Ni^{2+} (d^8); (b) indica que $H_4[Fe(CN)_6]$ es ácido débil con respecto a la cuarta constante de disociación; la complejación de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ con H^+ hace la reducción más fácil; (c) LFSE desempeña un papel *secundario*; hay una pérdida de LFSE al reducirse Mn^{3+}, ganancia al reducirse Fe^{3+} y pérdida al reducirse Cr^{3+}; el factor decisivo es el valor grande de EI_3 para Mn.

20.22 (b) $[Fe(CN)_6]^{3-} > [Fe(CN)_6]^{4-} > [Fe(H_2O)_6]^{2+}$; (c) sí; $e^4t_2{}^4$.

20.23 (a) $[CrI_6]^{4-}$, $[Mn(ox)_3]^{3-}$, ambos d^4 alto espín; (b) $[NiBr_4]^{2-}$, d^8, tetraédrico; $[PdBr_4]^{2-}$, d^8, plano cuadrado.

20.25 (a) Ambas son transiciones permitidas por espín pero prohibidas por Laporte; $[CoCl_4]^{2-}$ no centrosimétrico tiene ε_{max} mayor; (b) escondida por la banda de mayor energía de transferencia de carga; 17 200 cm^{-1}, $^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$; 25 600 cm^{-1}, $^2T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T\text{—}_{1g}(F)$; (c) paramagnético, tetraédrico; diamagnético, plano cuadrado (probablemente *trans*).

20.26 (a) (i) Ti^{3+}, V^{4+}; (ii) por ejemplo, Re^{6+}, W^{5+}, Tc^{6+}; la temperatura afecta más a los iones en (ii); (b) F^-, dador σ y π; CO, dador σ, aceptor π; NH_3, dador σ.

Capítulo 21

21.3 Todos son ligandos quelantes; el ligando $[BH_4]^-$ puede ser mono-, di- o tridentado; se proponen tres $[BH_4]^-$ didentados.

21.4 (a) Li_2TiO_3 debe tener estructura de NaCl, es decir, $[Li^+]_2Ti^{4+}[O^{2-}]_3$; Li^+, Ti^{4+} y Mg^{2+} son aproximadamente del mismo tamaño; debe mantenerse la neutralidad eléctrica; (b) E^o para $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$ es +0.1 V a pH , por tanto

podría pensarse que en álcali no hay reacción con Ti^{3+}; pero TiO_2 es muy insoluble y H_2 también altera el equilibrio.

21.5 El vanadato de amonio amarillo en disolución ácida contiene $[VO_2]^+$; la reducción con SO_2 da $[VO]^{2+}$ azul; reducción con Zn a V^{2+} morado.

21.6 $2VBr_3 \xrightarrow{\triangle} VBr_4 + VBr_2$; $2VBr_4 \xrightarrow{\triangle} 2VBr_3 + Br_2$; con eliminación de Br_2, VBr_2 es el producto final.

21.7 El compuesto es un alumbre que contiene $[V(H_2O)_6]^{3+}$, octaédrico d^2; μ(solo espín) = 2.83 μ_B; tres bandas para el ion d^2.

21.8 [Cr(**21.74**)]; hexadentate *N,N′,N″,O,O′,O″*; *fac*-isomer.

21.9 El Cr debería oxidarse a Cr^{3+} pero el aire no debe tener efecto adicional.

21.10 Colorimetría (para $[MnO_4]^-$) o evolución del gas (CO_2); (b) autocatálisis.

21.11 (a) Espectro Mössbauer; (b) mostrar que Fe^{3+}(aq) cambia de color a $[Cl^-]$ elevada y también cambia de color si el Cl^- es desplazado por F^-; (c) tratar el precipitado con ácido para dar MnO_2 y $[MnO_4]^-$, determinar ambos con ácido oxálico en disolución fuertemente ácida.

21.13 (a) $2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$; (b) $Fe + I_2 \rightarrow FeI_2$;
(c) $2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2H_2O$;
(d) $[Fe(H_2O)_6]^{3+} + [SCN]^- \rightarrow [Fe(H_2O)_5(SCN\text{-}N)]^{2+} + H_2O$;
(e) $[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 3[C_2O_4]^{2-} \rightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + 6H_2O$; al dejarlo en reposo, el Fe(III) oxida el oxalato;
(f) $FeO + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2O$;
(g) $FeSO_4 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2$(precipitado) $+ Na_2SO_4$.

21.14 (a) Comparación de la energía de red determinada a partir del ciclo de Born con la interpolada a partir de los valores para MnF_2 y ZnF_2; (b) $K \approx 10^{35}$.

21.15 $Co^{II}Co^{III}{}_2O_4$: en la espinela *normal* los iones Co^{3+} ocupan posición octaédrica, favorecida para d^6 de bajo espín (LFSE).

21.16 (a) $[Co(en)_2Cl_2]^+$ es d^6 de bajo espín por tanto, diamagnético; $[CoCl_4]^{2-}$ es d^7, tetraédrico, $e^4t_2{}^3$, no se espera contribución orbital; μ(solo espín) = 3.87 μ_B; aquí, el acoplamiento espín-órbita no parece ser importante; (b) valores > μ(solo espín); debido al acoplamiento espín-órbita; μ_{ef} está *inversamente* relacionado con la fuerza del campo ligando.

21.17 (a) El precipitado verde es $Ni(CN)_2$ hidratado; la disolución amarilla contiene $[Ni(CN)_4]^{2-}$ y la roja $[Ni(CN)_5]^{3-}$; (b) $K_2[Ni(CN)_4]$ se reduce para dar $K_4[Ni_2(CN)_6]$ (*véase* **21.51**) o $K_4[Ni(CN)_4]$.

21.18 Da *trans*-$[Ni(\mathbb{L})_2(H_2O)_2]$ octaédrico (paramagnético) y después $[Ni(\mathbb{L})_2]$ plano cuadrado (diamagnético); la isomería supone la orientación relativa de los grupos Ph de $\mathbb{L}$.

21.19 (a) $CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2(s) + Na_2SO_4$;
(b) $CuO + Cu + 2HCl \rightarrow 2CuCl + H_2O$;
(c) $Cu + 4HNO_3$ (conc) $\rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2$;
(d) $Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2[OH]^-$;
(e) $ZnSO_4 + 2NaOH \rightarrow Zn(OH)_2(s) + Na_2SO_4$;
$Zn(OH)_2(s) + 2NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$;
(f) $ZnS + 2HCl \rightarrow H_2S + ZnCl_2$.

21.20 (b) $[Pd(Hdmg)_2]$ análogo a $[Ni(Hdmg)_2]$.

21.21 El HCl puede actuar de dos maneras: complejación preferente de Cu^{2+} por Cl^- y disminución del poder reductor de SO_2 por $[H^+]$ en equilibrio:

$$[SO_4]^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SO_2 + 2H_2O$$

Intentar el efecto que tiene la sustitución de HCl por (a) LiCl saturado u otro cloruro muy soluble; (b) $HClO_4$ u otro ácido muy fuerte que no se reduzca fácilmente.

21.22 (a) Plano cuadrado; (b) tetraédrico; (c) tetraédrico. Se pueden distinguir por los datos magnéticos.

21.23 (a) $[MnO_4]^-$; (b) $[MnO_4]^{2-}$; (c) $[Cr_2O_7]^{2-}$; (d) $[VO]^{2+}$; (e) $[VO_4]^{3-}$ (*orto*), $[VO_3]^-$ (*meta*); (f) $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Permanganato.

21.26 $\mathbf{X} = K_3[Fe(ox)_3] \cdot 3H_2O$; el análisis da ox^{2-} : Fe = 3 : 1, por tanto se necesitan $3K^+$ y $3H_2O$ para completar el 100%.

$$[Fe(ox)_3]^{2-} + 3[OH]^- \rightarrow \tfrac{1}{2}Fe_2O_3 \cdot H_2O + 3ox^{2-} + H_2O$$

$$2K_3[Fe(ox)_3] \rightarrow 2Fe[ox] + 3K_2[ox] + 2CO_2$$

$[Fe(ox)_3]^{3-}$ es quiral pero la reacción con $[OH]^-$ sugiere que el anión debe ser demasiado lábil para resolverse en enantiómeros.

21.27 $\mathbf{A} = [Co(DMSO)_6][ClO_4]_2$; $\mathbf{B} = [Co(DMSO)_6][CoCl_4]$.

21.28 $Cu^{2+} + H_2S \rightarrow CuS + 2H^+$; el producto de solubilidad muy bajo del CuS permite que precipite en disolución ácida. La reducción es:

$$[SO_4]^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O$$

pero también: $[SO_4]^{2-} + 8H^+ + 8e^- \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$, la $[H^+]$ muy elevada y la insolubilidad del CuS se combinan para producir la segunda reacción.

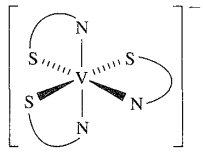
21.29 (a) $2BaFeO_4 + 3Zn \rightarrow Fe_2O_3 + ZnO + 2BaZnO_2$;
(c) $Fe^{2+}(S_2)^{2-}$, relación 1 : 1.

21.30 Co^{3+} de alto espín, $t_{2g}{}^4e_g{}^2$; contribución orbital a μ_{ef} y para capa más que semillena, $\mu_{ef} > \mu$(solo espín); (b) se supone oxidación del ligando $[O_2]^{2-}$; la oxidación le elimina el electrón del nivel $\pi_g{}^*(2p_x)^2\pi_g{}^*(2p_y)^2$; el orden de enlace aumenta; (c) $[Ni(acac)_3]^-$; *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$.

21.31 (a) De menor a mayor energía: ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$; ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$; ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$; (b) efecto de Jahn-Teller: CuF_2, d^9; $[CuF_6]^{2-}$ y $[NiF_6]^{3-}$, d^7 de bajo espín; (c) *trans*-$VBr_2(H_2O)_4]Br \cdot 2H_2O$; catión octaédrico.

21.32 (a) V≡V ($\sigma^2\pi^4\delta^0$); (b) reductor; (c) disminuye; se añade un electrón dando $\sigma^2\pi^4\delta^1$.

21.33 (a) $[NiL_2]^{2+}$, d^8 frente a $[NiL_2]^{3+}$, d^7 de bajo espín, distorsión de Jahn-Teller; (b) d^6 de bajo espín, diamagnético; impurezas de Fe(III), d^5, paramagnético; (c) tautómeros:



Capítulo 22

22.3 (a) Suponer que $CrCl_2$ y WCl_2 tienen la misma estructura; calcular $\Delta H^\circ_{\text{reticular}}(CrCl_2)$ y estimar $\Delta H^\circ_{\text{reticular}}(WCl_2)$ utilizando $\Delta U \propto 1/r$; $\Delta H^\circ_{\text{reticular}}(WCl_2) \approx -2450$ a -2500 kJ mol^{-1}; el ciclo de Born-Haber da $\Delta_f H^\circ(WCl_2) \approx +353$ a $+403$ kJ mol^{-1}.

22.4 (a) La misma estructura 3D y el mismo tamaño de celda unidad pero A_r Hf $\gg$ Zr; (b) Nb(IV) es d^1; NbF_4 no tiene Nb–Nb, pero $NbCl_4$ y $NbBr_4$ contienen pares de átomos de Nb.

22.5 (a) $Cs[NbBr_6]$; (b) $K_2[TaF_7]$ o $K_3[TaF_8]$ más probable que $K[TaF_6]$ en las condiciones dadas; (c) $[Nb(bpy)F_5]$ es un posible producto; (d) MF_5 (M = Nb, Ta), tetrámero; $NbBr_5$, dímero; $[NbBr_6]^-$, octaédrico; $[TaF_7]^{2-}$, octaedro con un tope; $[TaF_8]^{3-}$, antiprisma cuadrado; $[Nb(bpy)F_5]$, posible bipirámide pentagonal.

22.6 $[Cl_3M(\mu\text{-}Cl)_3MCl_3]^{3-}$; no hay enlace Cr–Cr (Cr(III) es d^3); el enlace W≡=W aparea los electrones del metal.

22.7 (a) $[Mo_6Cl_8]Cl_2Cl_{4/2} = [Mo_6(\mu_3\text{-}Cl)_8]^{4+}$ con dos Cl terminales extra en *trans* y cuatro Cl ecuatoriales implicados en puente; $[Mo_6Cl_8]Cl_2Cl_{4/2} = [Mo_6Cl_8]Cl_{2+2} = Mo_6Cl_{12} = MoCl_2$; (b) $W = s^2d^4$; electrones de valencia $= 36 + 8 - 4 = 40$; 16 se utilizan para ocho M–Cl; quedan 24 para 12 enlaces sencillos W–W.

22.10 Enlace Re≡Re, ligandos eclipsados; descripción como para Cr≡Cr.

22.11 $ReCl_4$ (**22.37**), Re–Re; Re_3Cl_9, Re=Re; $[Re_2Cl_8]^{2-}$, Re≡Re; $[Re_2Cl_9]^-$, Re–Re; $[Re_2Cl_4(\mu\text{-}Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2]$, Re≡Re.

22.14 Isómeros *fac* y *mer*; la espectroscopia ^{31}P-RMN es diagnóstica; el espectro ^{1}H desacoplado del isómero *fac*, un singlete; para el isómero *mer*, triplete y doblete (J_{PP}).
[Las señales de hidruro en los espectros ^{1}H-RMN también son diagnósticas.]

22.15 Los datos de espectroscopia IR muestran que hay H o D:

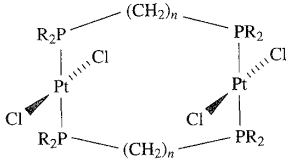
$$[RhBr_3(AsMePh_2)_3] \underset{Br_2}{\overset{H_3PO_2}{\rightleftharpoons}} [RhBr_2H(AsMePh_2)_3]$$

22.16 (a) β-$PdCl_2$ (**22.72**) relacionado con $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$ pero no hay enlace M–M en el núcleo Pd_6.

22.17 (a) Difracción de rayos X, definitiva; $[PtCl_2(NH_3)_2]$ *cis* y *trans* se distinguen por momento dipolar y espectroscopia IR; $[Pt(NH_3)_4]?[PtCl_4]$ es un electrolito 1 : 1; (b) $[(H_3N)_2Pt(\mu\text{-}Cl)_2Pt(NH_3)_2]Cl_2$ es un electrolito 1 : 2; no hay absorciones $\nu(Pt\text{–}Cl)_{\text{terminal}}$ en el espectro IR.

22.18 (a) $K_2[PtI_4]$, anión plano cuadrado; (b) *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$, plano cuadrado; (c) $[PtCl_2(phen)]$, plano cuadrado y ligando didentado, por tanto *cis*; (d) [PtCl(tpy)]Cl, plano cuadrado y tpy tridentado; (e) $K_2[Pt(CN)_4]$, anión plano cuadrado, apilado en estado sólido.

22.19 Para que se forme *trans*-$[PdCl_2(R_2P(CH_2)_nPR_2)]$, la cadena $(CH_2)_n$ debe ser larga; cadenas más pequeñas dan monómero *cis*. Dímero con disposición *trans*:



22.20 (a) Los ligandos voluminosos $EtNH_2$ impiden el apilamiento catión-anión, por tanto iones discretos; (b) complejo $[Ag_2I]^+$ más estable que $[Ag_2Cl]^+$ (*véase* Tabla 6.9); (c) el equilibrio implicado es: $Hg^{2+} + Hg \rightleftharpoons [Hg_2]^{2+}$ y no: $Hg^{2+} + Hg \rightleftharpoons 2Hg^+$.

22.24 (a) $[PCl_4^+]_3[ReCl_6^{2-}][ReCl_6^-]$; (b) $J(^{19}F\text{–}^{187}Os)$; ^{187}Os, 1.64%, $I = \frac{1}{2}$.

22.25 (a) $[NH_4]_3[HfF_7]$ es $[NH_4]_2[HfF_6] + NH_4F$; para coordinación 7, *véase* Figura 19.7; (b) $NbCl_5$ es un dímero con puente de Cl y tiene un ambiente de ^{93}Nb; análogamente para $NbBr_5$; el intercambio de halógeno puede introducir asimetría y dos ambientes de ^{93}Nb.

22.26 (b) $[NH_4]_3[PMo_{12}O_{40}]$.

22.27 (a) Octaédrico, d^6 de bajo espín; d^8 plano cuadrado; d^{10}; *véase* Ejemplo resuelto 22.2; (b) en espectros ^{77}Se-RMN, $J(^{77}Se\text{–}^{103}Rh)$; en espectros ^{13}C-RMN, singletes asignados a ligandos $[SeCN]^-$ y doblete, $J(^{13}C_{CN}\text{–}^{103}Rh)$.

22.28 (a) $[NO]^-$; (b) 4 $[C_2O_4]^{2-}$ todos didentados a cada uno de los dos centros Mo, uniendo cuatro unidades Mo_2L_2 en un «cuadrado»; espectrometría de masas para distinguir [3 + 3] de [4 + 4].

Capítulo 23

23.3 (a) $[V(CO)_6]^-$ y $Cr(CO)_6$ isoelectrónicos; carga negativa mayor conduce a más retrocesión; (b) el grupo 4-Me no afecta al ángulo cónico pero en posición 2 hace que el ligando sea más voluminoso; (c) $Me_3NO + CO \rightarrow Me_3N + CO_2$; MeCN ocupa la posición vacante pero es fácilmente sustituido por PPh_3; (d) HC≡CH libre es lineal; la retrocesión del Os reduce el orden de enlace C–C, haciendo que C sea más semejante a sp^2.

23.4 (b) Desplazamiento consistente con hidruro metálico; el núcleo ^{1}H del puente de H se acopla con cuatro núcleos ^{31}P equivalentes (100%, $I = \frac{1}{2}$) para dar quintuplete binomial.

23.5 (a) Una población significativa del OM π^* causa el alargamiento del enlace C–C; (b) sustitución del ligando THF por PPh_3; (c) en $Fe(CO)_5$, 2025 y 2000 cm^{-1} debidas a ν_{CO}; PPh_3 es peor aceptor π que CO.

23.8 $Fe(CO)_5 + Na_2[Fe(CO)_4] \rightarrow CO + Na_2[Fe_2(CO)_8]$; $[(OC)_4Fe\text{–}Fe(CO)_4]^{2-}$ isoelectrónico e isoestructural de la estructura en *disolución* de $Co_2(CO)_8$.

23.11 $Os_7(CO)_{21}$: octaédrico con topes; $[Os_8(CO)_{22})]^{2-}$: octaédrico con dos topes.

23.12 Recuentos de electrones: (a) 86; (b) 60; (c) 72; (d) 64; (e) 48; (f) 48; (g) 86; (h) 48; (i) 60.

23.13 (a) $Os_5(CO)_{18}$ tiene 76 electrones; tres triángulos que comparten lados = (3 × 48) − (2 × 34) = 76; (b) el enlace Ir–Ir *entre* clusters es 2c-2e; dos tetraedros de 60 electrones.

23.14 (a) $Fe(CO)_4(\eta^2\text{-}C_2H_4)$, bipiramidal trigonal, C_2H_4 ecuatorial; (b) $Na[Re(CO)_5]$, anión bipiramidal trigonal; (c) $Mn(CO)_4(NO)$, bipiramidal trigonal (dos posibles isómeros); (d) $HMn(CO)_5$, octaédrica; (e) $Ni(CO)_3(PPh_3)$ o $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$, tetraédrica.

23.15 Para la inserción de CO, 25% del producto es $Mn(CO)_5Me$ (no ^{13}CO) y 75% es $Mn(^{13}CO)(CO)_4Me$ con ^{13}CO *cis* al Me.

23.20 (a) $[(\eta^5\text{-Cp})_2Fe]^+[FeCl_4]^-$;
(b) $(\eta^5\text{-Cp})Fe(\eta^5\text{-}C_5H_4C(O)Ph)$; $(\eta^5\text{-}C_5H_4C(O)Ph)_2Fe$;
(c) $[(\eta^5\text{-Cp})Fe(\eta^6\text{-}C_6H_5Me)]^+[AlCl_4]^-$;
(d) NaCl + $(\eta^5\text{-Cp})FeCo(CO)_6$.

23.21 Espectroscopia ^{1}H-RMN; η^5-Cp da singlete, $\eta^5\text{-}C_5H_4C(O)$ da singlete (Me) y dos multipletes. Se podría utilizar también espectroscopia ^{13}C-RMN.

23.23 (a) La regla de los 18 electrones sugiere que L actúa como un dador de 4 electrones.
(b) L se convierte en η^6 (*véase* Ecuación 23.111, lado izquierdo).
(c) $[Ph_3C]^+$ abstrae H^-.

23.26 (a) 48 electrones; no; especie insaturada de 46 electrones con enlace Os=Os.

23.27 (a) Wade: 7 pares de electrones, predice jaula Os_6 octaédrica con B intersticial; electrones totales disponibles = 86, no es consistente con la jaula abierta observada; $H_3Os_6(CO)_{16}B$ es una excepción a ambas reglas de recuento de electrones;
(b) cesión σ, retrocesión π en $[W(CO)_6]$; en $[Ir(CO)_6]^{3+}$, domina la cesión σ; $\bar{\nu}_{CO}$ para catión > complejo neutro.

23.28 **A** = $Na[Ir(CO)_4]$, anión tetraédrico; **B**$^-$ = $[Ir(CO)_3(SnPh_3)_2]^-$, bipirámide trigonal; probable *trans*-$SbPh_3$ por razones estéricas.

Capítulo 24

24.2 $^2F_{5/2}$; 2.54 μ_B.

24.3 Considerar ciclo para: $3LnX_2 \rightarrow 2LnX_3$; para un Ln dado, la diferencia en la energía de red entre $3LnX_2$ y $2LnX_3$ es el factor determinante y es menor cuando X es mayor.

24.4 Determinar la conductividad eléctrica.

24.5 (a) Que sea casi constante se origina por la pequeña variación en el tamaño del ion metálico que afecta a las interacciones con H_2O y $[EDTA]^{4-}$ de forma análoga; $[EDTA]^{4-}$ hexadentado tiene cuatro dadores *O* y por tanto $\Delta H°$ para la sustitución de H_2O es pequeña.

(b) Formación de complejos por aniones:

$$Cl^- > [SO_4]^{2-} > [NO_3]^- > [ClO_4]^-.$$

(c) $BaCeO_3$ es un óxido mixto.

24.8 Ln^{3+} duro sugiere $[NCS]^-$ unido por *N*; $[Ln(NCS)_6]^{3-}$, octaédrico; $[Ln(NCS)_7(H_2O)]^{4-}$ con coordinación 8 podría ser dodecaédrico, antiprismático cuadrado, cúbico o variantes distorsionadas (bipiramidal hexagonal, menos probable); $[Ln(NCS)_7]^{4-}$ podría ser bipiramidal pentagonal, octaédrico con topes o variantes distorsionadas.

24.9 (b) Complejos sándwich $[(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2Sm]^-$ (sal de K^+) y $[(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2Sm]^{2-}$.

24.10 (b) La amalgama de Zn reduciría Np(VI) a Np(III); el O_2 a pH 0 oxidaría Np(III) a $[NpO_2]^+$ y algo de $[NpO_2]^{2+}$ (la oxidación podría ser lenta).

24.11 U(VI) → U(IV) después de airear; se forma UF_4 y después: $2UF_4 + O_2 \rightarrow UF_6 + UO_2F_2$.

24.12 (a) UF_6; (b) $PaCl_5$, entonces $PaCl_4$; (c) UO_2;
(d) $UCl_4 + UCl_6$; (e) $U(OC_6H_2\text{-}2,4,6\text{-}Me_3)_3$.

24.14 (a) **A**, ^{239}U; **B**, ^{239}Np; **C**, ^{239}Pu; (b) **D**, ^{241}Pu; **E**, ^{241}Am; **F**, ^{242}Cm.

24.15 (a) **A**, $^{253}_{99}$Es; (b) **B**, $^{244}_{94}$Pu; (c) **C**, $^{249}_{98}$Cf; (d) **D**, $^{248}_{96}$Cm;
(e) **E**, $^{249}_{98}$Cf.

24.16 (a) Todos compuestos de Th(IV): Th^{4+} $(I^-)_2(e^-)_2$, $Th^{4+}(I^-)_3(e^-)$ y ThI_4; (b) las sales en estado sólido contienen la *unidad* lineal UO_2 con otros ligandos en el plano ecuatorial; (c) monómero solo si R es muy voluminoso, por ejemplo R = 2,6-^{t}Bu$_2$C$_6$H$_3$.

24.17 (a) $(\eta^5\text{-Cp})_3ThRu(CO)_2(\eta^5\text{-Cp})$; $(\eta^5\text{-Cp})_3$ ThCHMeEt; $(\eta^5\text{-Cp})_3$ $ThCH_2Ph$; (b) el ligando orgánico más voluminoso dificulta la reacción de redistribución; (c) para dar $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(\eta^8\text{-}C_8H_8)U(THF)_x$ (en la práctica, $x = 1$).

24.18 (a) $UCl_4 + 4(\eta^3\text{-}C_3H_5)MgCl$ en Et_2O;
(b) $U(\eta^3\text{-}C_3H_5)_4 + HCl \rightarrow U(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3Cl + CH_3CH{=}CH_2$.

24.22 (a) **A** = [*fac*-(**24.16**-*N*,*N*′,*N*″)$ScCl_3$]; **B** = [*fac*-(**24.16**-*N*,*N*′,*N*″)$ScMe_3$]; + 3.

24.23 (a) Para f^6, $S = 3$, $L = 3$, $J = 0$, $g = 1$;
$\mu_{ef} = g\sqrt{J(J+1)} = 0$;
(b) **A** = $[(THF)_2ClO_2U(\mu\text{-}Cl)_2UO_2Cl(THF)_2]$;
B = $[UO_2(THF)_2(O\text{-}2,6\text{-}{}^tBu_2C_6H_3)_2]$;
C = $[UO_2Cl_2(OPPh_3)_2]$; all *trans*-UO_2 units.

24.24 (a) Let **24.17** = HL; **A** = LiL; **B** = $LTbBr_2$.

Capítulo 25

25.4 Se considera la ley de velocidad normal para un complejo plano cuadrado, Ecuación 25.9 con k_{obs} dada por la Ecuación 25.11; los mecanismos propuestos son:

$$[Rh(cod)(PPh_3)_2]^+ + py \xrightarrow{k_2} [Rh(cod)(PPh_3)(py)]^+ + PPh_3$$

con competencias:

$$\begin{cases} [Rh(cod)(PPh_3)_2]^+ + S \xrightarrow{k_1} [Rh(cod)(PPh_3)S]^+ + PPh_3 \\ [Rh(cod)(PPh_3)S]^+ + py \xrightarrow{\text{rápido}} [Rh(cod)(PPh_3)(py)]^+ + S \end{cases}$$

La representación de k_{obs} frente a [py] es lineal; pendiente = $= k_2 = 322\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$; punto de corte = $k_1 = 25\ s^{-1}$.

25.5 (b) *trans*-$[PtCl_2(PEt_3)_2]$ y Cl^-.

25.6 (a) Como en la Figura 25.3 con $L^1 = L^3 = L$ y $L^2 = X = Cl$; (b) es posible la transposición del intermedio con coordinación 5, dando *cis* + *trans*-$[PtL_2ClY]^+$.

25.7 Un valor positivo de $\Delta V^{\ddagger}$ sugiere disociativo (D o I_d); la ley de velocidad sugiere un mecanismo asociativo; aplicar el mecanismo de Eigen-Wilkins para explicar la aparente cinética de segundo orden.

25.8 (a) Etapa 1, solo un producto posible; efecto *trans* de $Cl^- > H_2O$, por tanto se observa la formación de un isómero específico; (b) $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$ a partir de *trans*-$[RhCl_4(H_2O)_2]^- + Cl^-$ o a partir de $[RhCl_6]^{3-} + H_2O$; *cis*-$[RhCl_4(H_2O)_2]^-$ a partir de $[RhCl_5(H_2O)]^{2-} + H_2O$ (efecto *trans* de Cl^-); *fac*-$[RhCl_3(H_2O)_3]$ a partir de *cis*-$[RhCl_4(H_2O)_2]^- + H_2O$ (efecto *trans* de Cl^-).

25.9 Todos d^6, grupo 9; la magnitud de Δ_{oct} aumenta al bajar en el grupo.

25.11 Inversión en el N; las aminas sencillas no pueden resolverse.

25.12 Son ligandos de tipo $acac^-$; el mecanismo normal supone la disociación de un extremo del quelato y la nueva formación del enlace Co–O; esto puede intercambiar los grupos $C(O)CH_3$ y $C(O)D_3$.

25.13 $$-\frac{d[SCN^-]}{dt} = \left(k_1 + \frac{k_2K_1}{[H^+]}\right)[Fe][SCN^-] - \left(k_{-1} + \frac{k_{-2}K_2}{[H^+]}\right)[Fe(SCN)]$$

donde [Fe] = $[Fe(H_2O)_6{}^{3+}]$ y
$[Fe(SCN)] = [Fe(H_2O)_5(SCN)^{2+}]$.

25.14 La primera etapa implica la ruptura de un enlace Co–O en el anillo quelato carbonato; $H_2(^{18}O)$ llena la posición vacante; protonación del átomo de O carbonato colgante.

25.16 Los dos conjuntos de datos son iguales dentro del error experimental; (a) $\Delta H^{\ddagger} = 128\ kJ\ mol^{-1}$; $\Delta S^{\ddagger} = 95\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$; (b) los datos concuerdan con la racemización por un proceso disociativo.

25.17 Mecanismo *Dcb*; $[NH_2]^-$ en NH_3 es análogo a $[OH]^-$ en H_2O.

25.20 **I**: ambos de bajo espín, longitudes de enlace Ru–N similares;
II: $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ es de bajo espín, se vuelve de alto espín (y tiene Co–N más largo) después de la reducción; $\Delta_r G^{\circ}$ ayuda la reacción;
III: *véase* discusión en el texto, Sección 25.5; $\Delta G^{\circ} = 0$ para autointercambio **I** y **III**.

25.22 (a) $[PtCl_3(NH_3)]^-$; *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$;
(b) *cis*-$[Co(en)_2Cl(H_2O)]^{2+}$; (c) $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$.

25.23 (b) Cambio de conformación *trans*,*trans* a *cis*,*cis*.

25.24 Espectroscopia ^{31}P-RMN; espectroscopia electrónica; tienen en cuenta la velocidad de reacción frente a la escala temporal del método elegido.

25.25 (a) Mecanismo disociativo.

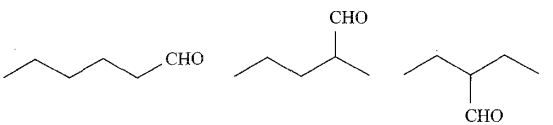
Capítulo 26

26.1 (a) Primero, formación de la especie catalítica activa; etapa 1 = adición oxidativa; etapa 2 = inserción de alqueno; etapa 3 = β-eliminación; etapa 4 = eliminación de HX; (b) no hay β-H.

26.4 (a) PhMeC=CHPh; $H_2C{=}C(CO_2H)(NHC(O)Me)$; (b) $\approx 8\%$ *S* y 92% *R*.

26.5 (a) Ciclo base en la parte interior de la Figura 26.8; (b) la regioselectividad es relación *n* : *i*; mayor selectividad para el aldehído lineal a temperatura más baja.

26.6



(I) (II) (III)

(I) rendimiento más elevado, por isomerización de alqueno y después como en la Figura 26.8; (III) rendimiento más bajo (impedimento estérico); (II) formado como producto secundario con ambos, (I) y (III).

26.7 Etapas del ciclo: pérdida de PPh_3 a partir de $HRh(CO)(PPh_3)_3$ para dar *trans*-$HRh(CO)(PPh_3)_2$; la adición de alqueno da 18e-Rh, que experimenta migración de H para dar alquilo s; adición oxidativa de H_2, después migración de H, eliminación de RCH_2CH_3 para regenerar el catalizador.

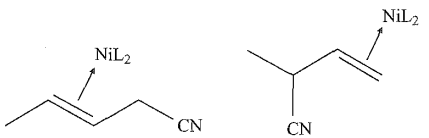
26.9 (a) Absorciones IR similares indican cantidad similar de retrocesión a ligandos CO y por tanto distribución de carga similar en los complejos; (b) el complejo tiene que ser soluble en agua, así que la mejor elección es la sal de Na^+.

26.10 (a) El complejo activo 16e es NiL_3, por tanto la etapa de disociación es importante; *K* depende de factores estéricos;

(b) $NiL_3 \xrightarrow{HCN} Ni(H)(CN)L_3 \xrightarrow{-L} Ni(H)(CN)L_2$

$\xrightarrow{CH_2{=}CHCH{=}CH_2} Ni(\eta^3\text{-}C_4H_7)(CN)L_2$;

(c) transferencia de CN para dar **26A** o **26B**; el alqueno lineal se necesita para el proceso comercial.



(26A) (26B)

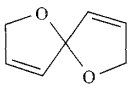
26.11 (a) Recuento de electrones 46, por tanto insaturado; (b) adición del alqueno a un vértice $Os(CO)_3$; transferencia de un clúster H para dar alquilo σ unido a Os en C(2); la β-eliminación da el alqueno, isómero *E* o *Z*.

26.14 (a) Aumenta el rendimiento de SO_3; (b) reduce el rendimiento.

26.15 (b) V: fuerte quimisorción del N, formación de nitruro; Pt: elevada $\Delta G^{\ddagger}$ para la adsorción de N_2; Os: escaso y caro comparado con el catalizador utilizado (Fe_3O_4).

26.20 (a) Hidrogenaciones asimétricas; el ligando es quiral; (b) catalizador soluble en hexano y recuperación del catalizador después de la separación de fases.

26.21 (a) $4NH_3 + 6NO \rightarrow 5N_2 + 6H_2O$; (b) *véase* **26.1**; A =



26.23 (a) No; cada Rh es un centro de 18 electrones.

Capítulo 27

27.1 (a) Las posiciones vacantes de Ca^{2+} y Cl^- deben estar en relación 1 : 2; (b) *véase* Figura 5.27; (c) Ag^+ y Cd^{2+}, tamaño similar; la sustitución de Ag^+ por Cd^{2+} da desequilibrio de cargas por una vacante extra de Ag^+.

27.3 Para desviaciones pequeñas de la estequiometría, $[Ni^{2+}]$ y $[O^{2-}]$ son casi constantes, por tanto $K = [Ni^{3+}]^4[\square_+]^2/p(O_2)$. Como $[\square_+] = \frac{1}{2}[Ni^{3+}]$, $K \propto [Ni^{3+}]^6/p(O_2)$ con conductividad $\propto [Ni^{3+}]$ y de ahí $\propto p(O_2)^{1/6}$.

27.5 Creación de hueco positivo al pasar el electrón de Ni^{2+} a Ni^{3+}; al incorporar más Li^+, se crean más posiciones de Ni^{3+} y la conductividad aumenta.

27.7 AgI es un sólido conductor de iones Ag^+; el paso de Ag^+ (no e^-) tiene lugar a través del electrolito sólido.

27.9 V_6O_{13} intercala reversiblemente Li^+;

$$x\text{Li}^+ + \text{V}_6\text{O}_{13} + x\text{e}^- \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descarga}}{\rightleftharpoons}} \text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}.$$

27.13 (a) $Li_xV_2O_5 + I_2$; (b) $CaWO_4$; (c) Sr_2FeO_4 (o $SrFeO_3$).

27.14 (a) Bi_2O_3, V_2O_5, CaO; (b) Cu_2O, MoO_3, Y_2O_3; (c) Li_2O, In_2O_3; (d) RuO_2, Y_2O_3.

27.17 (a) *Véase* Figura 10.3; $Li_3As < Li_3P < Li_3N$.

27.18 (b) H_2NNMe_2 es dador de átomos de H para facilitar la eliminación de ^{t}BuH; *véase* Tabla 27.4 y discusión.

27.19 (a) Vacantes de F^- que dan huecos para la migración de F^-; (b) para metal y semiconductor, *véanse* Figuras 5.9 y 5.10.

Capítulo 28

28.3 Complejo octaédrico con tres ligandos catecolato; el complejo de Cr^{3+} (d^3) es cinéticamente inerte, de manera que los estudios en disolución son viables.

28.4 (a) Dadores *S* blandos compatibles con ion metálico blando; (b) los lugares de unión de la proteína se coordinan con varios metales en unidades cluster; (c) tienen anillos heterocíclicos C_3N_2 similares.

28.10 (a) Cu^{2+} azul; Cu^+ incoloro; (b) los cambios de conformación de la hendidura que une el metal alteran el ambiente de coordinación y también el potencial de reducción; (c) el CO bloquea el lugar de unión del O_2 por coordinación con Fe^{2+}, pero $[CN]^-$ favorece Fe^{3+} y se une fuertemente al hemo del citocromo.

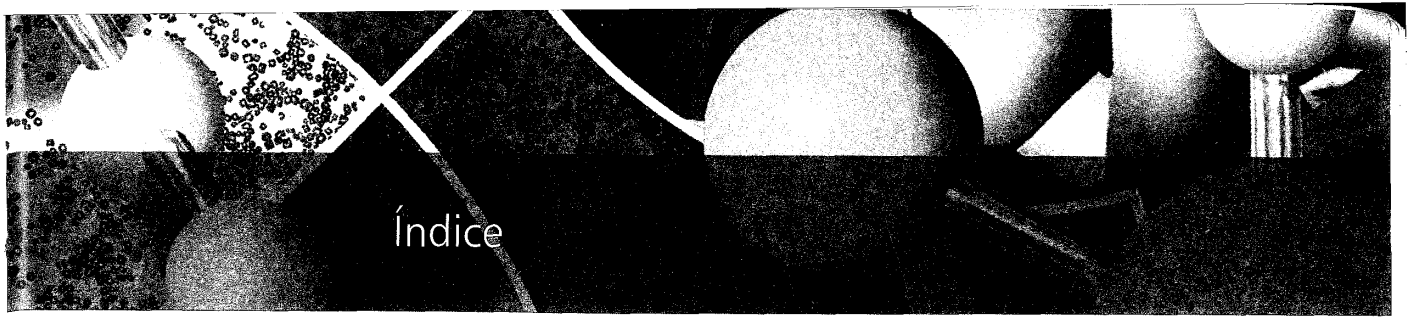
28.12 (a) $[Fe(SPh)_4]^{2-}$ es un modelo para el lugar $Fe\{S(Cys)\}_4$; para Fe^{2+} y Fe^{3+}, los valores μ(solo espín)son 4.90 y 5.92 μ_B; (b) la ferredoxina de la espinaca es un sistema [2Fe-2S] con un núcleo $Fe_2(\mu\text{-}S)_2\{S(Cys)\}_4$; (c) **28.27** es un modelo para la mitad del cofactor FeMo; los datos Mössbauer son consistentes con la deslocalización de carga.

28.13 (a) Los dos de en medio; los estados 4Fe(III) y 4Fe(II) no son accesibles; (b) $3Fe(III) \cdot Fe(II) \rightleftharpoons 2Fe(III) \cdot 2Fe(II)$.

28.22 (a) Metalotioneínas; normalmente el dador *S* es Cys.

28.23 (a) Los anillos de imidazol imitan los residuos His; (b) el ligando trípode favorece la formación de [Zn(**28.30**)(*OH*)]$^+$ *tetraédrico*.

28.25 (a) La hemoglobina contiene cuatro unidades hemo; la cooperatividad conduce a $K_4 \gg K_1$; (b) cataliza la oxidación de H_2O a O_2 en las plantas verdes y las algas; clorofila.



Índice

Nota: (C) indica texto en un Cuadro, (F) Figura, (N) nota a pie de página, (T) Tabla y (ER) Ejemplo Resuelto.

1,1-dimetilhidrazina, 398
1,2-dibromometano, 474(C)
1,3-butadieno, 705
  orbitales moleculares, 706(F)
1,5-ciclooctadieno, 705
1-hexeno, hidrogenación de, 798
1-octeno, hidroformilación de, 795
2,2′-bipiridina, 184(T)
2,4-pentanodiona, 179
  Véase también acetilacetona
2,5-norbornadieno, 705
2-etilantraquinol, en la síntesis de peróxido de hidrógeno, 442
9,10-dihidroantraceno (DHA), hidrogenación con, 350
9-BBN (9-borabiciclo[3.3.1]nonano), 511

A

abrasivos, 296, 318, 339, 346(C), 608, 646
abreviaturas, 865-7
  aminoácidos, 831(T)
  ligandos, 184(T)
absorciones de transferencia de carga, 475, 539, 570, 612, 637, 668, 685
absorciones fundamentales (en espectros IR), 92
abstracción de hidrógeno α, 721-2
abundancia de elementos
  grupo 1, 257
  grupo 13, 294(F)
  grupo 14, 339(F)
  grupo 15, 387(F)
  grupo 16, 433(F)
  grupo 17, 470(F)
  grupo 18, 493, 493(F)
  grupo 2, 276(F)
  metales del bloque *d*, 594, 646
abundancia natural de isótopos, 68(T), 74(T), 875-6
aceptores de cloruro, 405, 410
aceptores de fluoruro, 157, 222, 224, 225, 405, 409, 440, 485
aceptores de protones, 163, 217
  Véase también bases de Brønsted
acero, 139-40
  al carbono, 139
  de aleación, 140, 140 (C)594, 645, 646
  fabricación de, 138(C), 594, 595
  galvanizado/recubierto de zinc, 139-40, 201(C), 596
  inoxidable, 140, 140(C), 594
  reciclado de, 138-9(C), 594(C)
  recubierto de estaño, 339(C), 341
  recubierto de zinc, 139-40, 201(C), 596
aceros inoxidables austeníticos, 140(C)
aceros inoxidables ferríticos, 140(C)
aceros inoxidables martensíticos, 140(C)
acetaldehído, fabricación de, 787-8
acetato de berilio básico, 286, 286(F)
acetato de cobre(II),636
acetato de cromo(II), 610
acetato de paladio(II), 689
acetato de platino(II), 689
acetato de plomo(II), 381
acetato de plomo(IV), 381
acetato de zinc básico, 640-1
acetilacetona, 179, 180(F)
  complejos de coordinación con, 179-80, 180, 180(F), 604, 615, 621, 629, 631, 652, 653(F), 689
acetileno, producción de, 280(C), 284
acetiluros, 263
acetonitrilo
  constante dieléctrica, 215(T)
  transferencia de iones a (del agua), 216
ácido «wolfrámico», 660
ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico
  como clatrato con bromo, 477
  enlace de hidrógeno en, 248(C)
ácido 1,4-bencenodicarboxílico, 248(C)
ácido acético
  cálculos de pH, 164(C)
  disociación de, 164(C), 166
  estructura en estado sólido, 247
  proceso Monsanto, 470, 721, 722(C), 793-4
ácido arsénico, 424
ácido arsenioso, 419, 422
ácido aspártico, 831(T)
ácido bórico, 294, 296, 314-15
  comportamiento en disolventes no acuosos, 223
  estructura, 314(F)
  reacciones, 314-15
  toxicidad, 296(C)
  usos, 296, 296(C), 314
ácido brómico, 486
ácido carbámico, 396
ácido carbónico, 167, 368
ácido cianhídrico, 380
ácido ciánico, 380
ácido clorhídrico, 163-4
ácido clórico, 486
ácido cloroáurico, 690
ácido cloroirídico, 688
ácido cloroplatínico, 684
ácido cloroso, 486
ácido clorosulfónico/clorosulfúrico, 461
ácido crómico, 600
ácido de Brookhart, 731
ácido difosfórico, 420(T), 421
ácido disulfúrico, 458(T), 461
ácido disulfuroso, 457, 458, 458(T)
ácido ditiónico, 458-9, 458(T)
ácido ditionoso, 457, 458(T)
ácido etanodioico *Véase* ácido oxálico
ácido etanoico *Véase* ácido acético
ácido fluorosulfónico/fluorosulfúrico, 223-4, 450, 461
  autoionización de, 224
  como disolvente, 223-4, 442
  propiedades físicas, 218(F), 223-4
ácido fórmico
  enlace de hidrógeno en, 245, 245(F)
  estructura, 245(F)
ácido fosfínico, 167, 419-20, 420(T)
  nomenclatura, 168(C)
ácido fosfónico, 420, 420(T)
ácido fosfórico, 167, 388-9, 421-2
  ácidos fosfóricos condensados, 420(T), 422, 423(F)
  constantes de disociación del ácido, 420(T)
  estructura, 420(T), 421
  nomenclatura, 168(C)
ácido fosforoso, nomenclatura, 420(T)
ácido fumárico
  enlace de hidrógeno en, 248(C)
  hidrogenación de, 799, 800(F)
ácido glutámico, 831(T)
ácido hidrazoico, 400
ácido hipocloroso, 485, 488
  anhidrido, 483-4
  como ácido débil, 167
ácido hipofluoroso, 485
ácido hipofosfórico, 420-1, 420(T)
ácido hipofosforoso, nomenclatura, 168(C), 420(T)
ácido hiponitroso, 415
ácido hipoyodoso, 489
ácido isociánico, 380
ácido mágico, 224
ácido metabórico, 314, 314(F)
ácido metafosfórico, 422

ácido metanoico *Véase* ácido fórmico
ácido molíbdico, 660
ácido *N,N,N′,N′*-etilendiaminotetraacético (H_4EDTA), 166
  ion, 183, 184(T), 185, 288
ácido nítrico, 167, 416-17
  anhidrido de ácido, 415
  comportamiento básico en disolventes no acuosos, 217, 223
  demanda comercial, 416(C)
  estructura, 417, 418(F)
  fabricación de, 416, 801(T)
  nomenclatura, 168(C)
ácido nitroso, 167, 415-16
  anhidrido de ácido, 413
  nomenclatura, 168(C)
ácido ortobórico, 314, 314(F)
  Véase también ácido bórico
ácido ortofosfórico, nomenclatura, 168(C), 420(T)
ácido ortoperyódico, 487
ácido ósmico, 672
ácido oxálico, 166
  Véase también ácido etanodioico
ácido perclórico, 167, 487
  anhidrido, 484
  estructura, 486(F)
  nomenclatura, 168(C)
ácido perrénico, 666, 668
ácido pertecnécico, 666, 668
ácido peryódico, 487
ácido pícrico, 651
ácido pirofosfórico, nomenclatura, 420(T)
ácido prúsico, 380
ácido selénico, 462
ácido selenioso, 456, 462
ácido silícico, 370
ácido sulfámico, 219
ácido sulfúrico, 167, 459-60
  autoionización de, 223
  como agente deshidratante, 281(C), 460
  como disolvente no acuoso, 222-3
  comportamiento ácido-base en, 223
  constante de disociación del ácido, 458(T)
  estructura, 458(T), 459, 459(F)
  fabricación de, 433, 455, 459, 594
  nomenclatura, 168(C)
  propiedades físicas, 218(F), 222-3, 222(T)
  protonación de, 460(ER)
  reacciones, 460
  usos, 434, 434(F)
  Véase también oleum
ácido sulfuroso, 167, 457, 457-8, 458(T)
ácido telúrico, 451, 462
ácido teluroso, 462
ácido tereftálico, 248(C)
ácido tetrafluorobórico, 307
ácido tiosulfúrico, 461
ácido trifosfórico, 420(T), 421, 422
ácido trimésico, 248(C)
ácido trisulfúrico, 461
ácido yódico, 486
ácido(s) de Brønsted, 166-7, 217
  agua como, 163-5
  cationes hidratados como, 172-3
ácidos carboxílicos, 166-7
  enlace de hidrógeno en, 244-5, 248(C)
  homologación de, 722(C)
  protonación con ácido sulfúrico, 223
ácidos de Lewis, 171
  como catalizadores, 313, 652
  como centros metálicos en complejos, 188(T)
  compuestos de boro, 307, 313, 314
  compuestos del grupo 13, 313, 314
  compuestos organometálicos del grupo 13, 513
  compuestos organometálicos del grupo 14, 523, 525
  dicloruro de berilio, 281-2(ER)
  enzimas que contienen Zn(II), 854-8
  haluros
    del grupo 13, 307
    del grupo 14, 364
    del grupo 15, 224, 407, 411
    metálicos del bloque *d*, 599, 652
  hidróxido de berilio, 285
  reacciones en líquidos iónicos, 229
ácidos débiles, 164, 166
  carbámicos, 396
  hidrociánicos, 380
  hidruros del grupo 16, 170, 445
  hipocloroso, 167
  oxoácidos de halógeno, 485, 488
  oxoácidos del grupo 15, 415
ácidos dibásicos, 166, 167
ácidos fosfóricos condensados, 420(T), 422, 423(F)
ácidos fuertes, 163-5, 167, 216
  nítricos, 416
  perrénicos y pertecnécicos, 668
  sulfúricos, 460
  tetrafluorobóricos, 307
  Véase también ácidos de Brønsted; ácidos de Lewis
ácidos hipohalosos, como ácidos débiles, 485, 488
ácidos monobásicos, 166, 167, 169
ácidos en disolventes no acuosos, 217
ácidos peroxosulfúricos, 461
ácidos polibásicos, 167
ácidos polisulfúricos, sales, 461
ácidos tetrabásicos, 166
ácidos y bases, definición orientada por el disolvente, 217, 219, 227
acoplamiento antiferromagnético, 584, 609, 691
  en sistemas biológicos, 839, 840, 844
acoplamiento de Russell-Saunders, 572(C), 574(C), 745, 746
acoplamiento espín-espín
  heteronuclear, 67(C), 69-72, 70, 70(F), 71, 71(F), 550(C), 703
  homonuclear, 66-7(C)
acoplamiento espín-órbita, 15(C), 571, 572(C), 583, 583(ER), 744
acoplamiento ferromagnético, 610, 629
acoplamiento *j-j*, 572(C)
acoplamiento *LS*, 572(C)
acoplamiento vibrónico, 571
actínidos, 741
  abundancia y separación, 748
  complejos, 546
  compuestos organometálicos, 759-61
  configuración electrónica en el estado fundamental, 17, 18(T), 742(T), 882
  espectros electrónicos, 746
  estados de oxidación, 743(T)
  metales, 755-6
  propiedades físicas, 742(T), 882
  propiedades magnéticas, 746
  síntesis de, 61-2
  Véase también actinio; americio; berquelio; californio; curio; einstenio; fermio; laurencio; mendelevio; neptunio; nobelio; plutonio; protactinio; torio; uranio
actinio
  -227, 748, 755(T)
  configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 882
  estado(s) de oxidación, 743(T)
  extracción de, 748
  isótopo de vida más larga, 755(T)
  metal, 755
  propiedades físicas, 742(T), 882
  rango de número de masa, 875
actividad, 165-6
  del agua, 162
  óptica, 95
  relativa, 166
acumuladores de plomo-ácido, 339(C), 341, 381
adición oxidativa, 719-20
ADMET (polimerización por metátesis de dieno acíclico), 790(F)
ADN (ácido desoxirribonucleico), 250, 252(F), 423(C)
  efecto de complejos amino platino(II), 689(C)
ADP (difosfato de adenosina), 423(C)
aductos en complejos, 179
aductos tricloruro de aluminio, 311(C)
AES (espectroscopía electrónica Auger), 800(C)
afinidad de fluoruro, 157
afinidad electrónica, 25
  cambio de entalpía dado para diferentes elementos, 25(T)
  dada para diferentes elementos, 883
  estimación de, 157
agencia americana para la protección del medio ambiente (EPA), sobre química verde, 228(C)
agente de yodación, 480
agentes antidetonantes, 259, 344(C), 474(C), 518, 524
agentes antiincrustantes, 518, 521(C), 638
agentes blanqueadores, 443, 458, 471, 484, 485, 486
agentes de cloración, 606
agentes de enfriamiento, 678
agentes de fluoración, 224, 409, 448, 477, 480, 481, 496, 624
agentes de hidrogenación, 306
agentes de transferencia de hidrógeno, 350
agentes desecantes, 262, 279, 281(C), 283, 341, 419
agentes deshidratantes, 281(C), 460
  Véase también agentes desecantes
agentes oxidantes
  ácido selénico, 462
  bismutatos, 424

cloratos, 437, 486, 487
compuestos de arsénico, 424, 440
compuestos de cromo, 606, 607, 649
compuestos de hierro, 620
compuestos de manganeso, 595, 611, 612, 612(C), 614
compuestos de níquel, 630, 631
compuestos de osmio y rutenio, 672
compuestos de plata(II), 692
compuestos de xenón, 496, 499
dicloro, 488
diflúor, 195, 470, 474
difluoruro de criptón, 498, 501
dióxido de azufre en HCl concentrado, 455
dioxígeno, 198, 438
ferrato(VI), 617
fluorosulfatos, 450
fluoruro de perclorilo, 485
hexafluoruro de platino, 684
hipocloritos, 469, 485
manganato(VII) de potasio, 595, 612, 612(C)
monofluoruro de cloro, 480
óxidos y oxoácidos del grupo 16, 455, 456, 457, 462
oxoácidos de nitrógeno, 416, 417
ozono, 438
pentaóxido de dinitrógeno, 415
peróxido de hidrógeno, 444
peróxido de sodio, 264
peroxodisulfatos, 461, 469
sales hexacloro iridio, 680
sales perhalato, 487
tetraóxido de dinitrógeno, 226(C), 415
trifluoruro de antimonio, 409
agentes para control de polvo, 283(C)
agentes para diagnóstico por imagen, 61(C), 671(C)
agentes para el curtido, 594, 607
agentes para el deshielo de carreteras, 259, 266, 283, 283(C)
agentes para fumigación, 474(C)
agentes para la guerra química, 362, 388(C)
detección de, 388(C)
agentes reductores
carbono, 210
compuestos de titanio, 601
dicloruro de estaño, 364
dióxido de azufre, 455
ditionitos, 457
hidruro de aluminio y litio, 306
hidruros de organoestaño(IV), 523
ion U^{3+}, 757
metales del bloque *d*, 537, 602
metales del grupo 1, 195, 196(T)
monóxido de carbono, 210, 710
oxoácidos y sales de fósforo, 419
peróxido de hidrógeno en disolución alcalina, 444
sales de naftaluro, 711
sulfitos, 457
agentes secuestrantes, 286, 288, 422
agua, 442
ablandamiento de, 286, 288, 422
autoionización de, 163
como ácido o base de Brønsted, 163-5
como base de Lewis, 171-2
como ligando de campo débil, 586
comparada con óxido de deuterio, 238(T)
comportamiento anfótero, 173
de bromo, 475
de mar, extracción de elementos de, 257, 276, 470, 836(C)
densidad, variación con la temperatura, 163
desionizada, 443(C)
dura, 286
elementos de simetría en la molécula, 81(F), 89, 110(F)
enlace en la molécula, 109-12
estructura en estado sólido, 163(F)
fluoración de, 423(C)
forma molecular, 46, 101(F)
intervalo líquido, 218(F)
molaridad, 162(ER)
momento dipolar molecular, 40
nitratos/nitritos en, 417(C)
oxidación de, 198
pesada *Véase* óxido de deuterio
propiedades, 162-5, 176
propiedades anómalas, 246, 247(F)
propiedades físicas, 163(T), 215(T), 218(F), 218(T), 238(T), 247(F)
comparadas con amoniaco líquido, 218, 218(T)
comparadas con disolventes no acuosos, 218(F)
purificación de, 265, 322, 340(C), 373, 439, 443(C), 484, 612(C)
reducción de, 198
regia, 417
supercrítica, 232-3
aplicaciones, 232-3
propiedades físicas, 232(T)
aguamarina, 276
airbags de automóviles, 259, 388, 392
aire líquido, destilación fraccionada de, 392, 493
aire, purificación de, 265
aislamiento en matriz, carbonilos preparados por, 710
aislantes
sólidos iónicos como, 131
teoría de bandas para, 142
albita, 372
álcalis, 167
alcaluros, 270
alcóxidos de titanio, 599(F), 600
aleación de iridio-osmio, 647
aleación lantano-níquel, 749
aleaciones, 139-41, 276(C), 277, 594, 595, 596
Véase también aceros
aleaciones Alnico, 595
aleaciones aluminio-magnesio, 276(C), 277, 277(F)
aleaciones de cobre, 140-1, 596
aleaciones de estaño, 341
aleaciones de magnesio-aluminio, 276(C), 277, 277(F)
aleaciones de sodio, 259
aleaciones de sustitución, 139
aleaciones de zinc, 140-1
aleaciones intersticiales, 139-40
aleaciones para joyería, 139
aleaciones resistentes a la corrosión, 594, 595, 645, 646
alenos, análogos de boro, 321
algicidas, 521(C)
alótropos, 3(C)
azufre, 3(C), 27, 439-40
boro, 294, 300-1, 300(F)
carbono, 338, 339, 345-53
e isótopos, 3(C)
fósforo, 392-3
selenio, 441
alquenos
análogos de boro, 320, 321
coordinados, ataque nucleófilo en, 726, 788
coordinados, en complejos de metales del bloque *d*, 725(F)
hidroformilación de, 789, 795-6, 797(T)
hidrogenación de, 626, 678, 722(C), 724, 791-3, 798, 808
isomerización de, 722(C), 795
oligomerización de, 797
polimerización de, 507, 512(C), 722(C), 734(C), 802, 803(F)
producción de, 803-4, 807
proquirales, 792
reacciones con clusters metal carbonilo, 725-6
Véase también alquenos coordinados
alquil litio, 505-7
estructura, 505(F), 506(F)
alquilaluminio, 511-13
alquilos de berilio, 507, 508-9(C), 509(F)
alquinos
adición a carbonilos metálicos, 726-7
análogos de boro, 320, 321
hidrogenación de, 722(C)
longitud de enlace C-C, 726
alumbre, 322, 605, 615, 620, 625, 675, 680
alumbre de cromo, 608
alúmina, 316
activada, 316, 802
forma α, 316
forma β, 262(C), 815
producción de, 293
aluminato, 316
aluminato de calcio, 316-17
aluminio
abundancia de isótopos, 875
anodizado, 299
aspecto del metal, 299
comparado con berilio, 289, 290
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 297(T), 880
datos de producción (EEUU), 294(F)
estructura del metal, 135(T), 136
extracción de, 293-4
fuentes, 293, 470
iones acuo, 322
películas delgadas, 824
propiedades físicas, 24(F), 135(T), 297(T), 877, 879, 880, 884, 885
reactividad, 301
reciclado de, 276(C), 294(F)
usos, 295-6, 295(F)
aluminosilicatos, 293, 370, 372-3, 374(C), 374(F), 446(C)
Véase también zeolitas
alvita, 645
amalgama, 263, 279, 415, 457, 605, 634, 648(C), 672, 677, 694, 722
amalgama de cadmio, 648, 648(C)

amalgama de plata, 648(C)
amalgama de sodio, 263, 648(C), 694, 722
Amanita muscaria (seta matamoscas), 836(C)
amavadina, 836(C)
ambiente pseudotrigonal plano, 79
americio, 62(T)
  configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 882
  diagrama de potencial, 758(F)
  estado(s) de oxidación, 743(T)
  isótopo de vida más larga, 755(T)
  metal, 756
  propiedades físicas, 742(T), 882
  rango de número de masa, 875
  síntesis de, 748
  usos, 748(C)
amianto, 370, 371, 826
  uso, 371(C)
amidas, 219, 261
amiduro de litio, 261
amiduro de potasio, 261
amiduro de sodio, 261
  estructura en estado sólido, 261-2(ER)
amiduro de zinc, 219
amigdalina, 379(C)
aminas supercríticas, como disolventes, 233
aminoácidos, 813(T)
  abreviaturas, 831(T)
amoniaco, 394-7
  como ligando, 183, 184(T), 185
  datos de producción mundial, 804(F)
  determinación de, 696
  disolución acuosa, 164-5, 165(ER), 168, 168-9(ER)
  en el proceso Solvay, 266, 267(F), 396
  enlace en, 103(ER), 113-15
  fabricación de, 243, 395-6, 801(T), 804-5
  líquido
    como disolvente, 217, 218-21
    reacciones en, 218-19, 261
  momento dipolar molecular, 40
  operaciones de simetría en, 83-4(ER), 85(F)
  preparación de, 394-5
  producción en sistemas biológicos, 850
  producción industrial, 395(C)
  propiedades anómalas, 246, 247(F), 394
  propiedades físicas, 218, 218(F), 218(T), 247(F), 394(T)
    comparado con agua, 218, 218(F), 218(T)
  reacciones, 396
  solubilidad en agua, 168, 396
  supercrítico, 232, 233
    aplicaciones, 233
    propiedades físicas, 232(T)
  termodinámica de la formación, 396(ER)
  usos, 395(C)
amoniaco líquido, 217, 218-21
  autoionización de, 217, 218
  disoluciones
    de compuestos/complejos de metales del bloque *d*, 621, 685, 693, 694
    de lantánidos, 749
    de metales del bloque *s*, 219-20, 279, 722
  propiedades físicas, 218, 218(F), 218(T)
  reacciones en, 218-19, 261
  reacciones redox en, 221
amonio monooxigenasa, 853
anación, 773
análisis
  de activación de neutrones, 474
  de dilución isotópica, 65
  gravimétrico, 178, 324, 632
    efecto del ion común en, 178
  isótopos radiactivos utilizados, 65
  metales del grupo 1, 260-1
  volumétrico, 461, 601, 607
analogía de superficie cluster, 802, 807-8
anatasa, 593, 600(C), 820
anemia, 595, 623(C)
anglesita, 339
ángulo cónico de Tolman, 703
  dado para diferentes ligandos fosfina y fosfito, 704(T)
ángulo de inclinación, para complejos ciclopentadienilo, 519(F), 523
ángulo de mordedura (de anillos quelato), 183
  efecto en la catálisis, 789
ángulo diedro interno, en el grupo 16 compuestos, 443(F), 446, 448
anhidrasa carbónica II, 854-5
  lugar activo, 854(F)
  sustitución de ion zinc por ion cobalto, 859
anhidrido acético
  proceso Tennessee-Eastman, 470(C), 722(C), 794, 795(F)
anhidrido de ácido, 413-14
anillo metalociclopropano, 704
anillos quelato
  ángulo de mordedura en, 183, 789
  formación de, 183, 186
anión cluster carbonilo de iridio, estructura, 714(F)
anión cluster carbonilo de rodio, estructura, 714(F)
anión complejo hidruro de cobalto(I), 254(F)
anión complejo hidruro de cobalto(III), 254, 254(F)
anión difluoruro de hidrógeno
  enlace en, 123, 124(F)
  estructura, 221(C), 247, 249(F)
anión disulfuro, 446
anión hidruro carbonilo de cromo
  reacciones, 724(T)
  síntesis de, 724
anión nitrosilo, 415
anión pentaciano níquel(II), 632
anión tetraciano níquel(II), 632
anión triyoduro, 483
aniones cluster carbonilo de osmio, estructuras, 714, 714(F)
aniones cluster carbonilo de platino, estructura, 714, 714(F)
aniones cluster de carbonilos metálicos del bloque *d*, estabilización de, 711(C)
aniones complejos hidruro de platino(II), 254, 254(F)
aniones complejos hidruro de platino(IV), 254
aniones de carbonilos metálicos del bloque *d*
  preparación de, 702, 711, 722
  síntesis de, 711
aniones halo de plata(I), 694
aniones lacunarios, 661-2
aniones polihaluro, 483
aniones radical, 504-5
aniones α-Dawson, 660, 661, 661(F)
  reducción de, 661
aniones α-Keggin, 660, 661, 661(F)
  reducción de, 661
ánodos de sacrificio, 140, 201(C)
anortita, 372
antimoniatos, 424
antimonio, 393
  abundancia, 387(F)
  abundancia de isótopos, 875
  configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 389(T), 881
  detección de, 397(C)
  extracción de, 387
  fuentes, 387
  propiedades físicas, 389(T), 877, 879, 881, 883, 884
  química en disolución acuosa, 428-9
  reacciones, 394
  términos de entalpía de enlace, 390(T)
  usos, 389
antimoniuros, 403
antineutrino, 55
antiprisma cuadrado, 547(F)
antisépticos, 443, 470(C)
apantallamiento de electrones, 17
aparato de Kipp, 445
apatitos, 387, 423(C), 474
aplicaciones
  ácido nítrico, 416(C)
  agentes de diagnóstico por imagen, 671(C)
  agentes desecantes, 262, 281(C), 283
  amoniaco, 395(C)
  anemia, 623(C)
  arcillas, 374(C)
  azules de cobalto, 627(C)
  azules de ultramar, 446(C)
  bactericidas, 691(C)
  baterías de iones de metales alcalinos, 262(C)
  cables moleculares, 729(C)
  carbón activo, 340(C)
  carburo de calcio, 280(C)
  catalizadores, 722(C), 734(C), 752(C)
  catalizadores de Ziegler-Natta, 512(C)
  catalizadores homogéneos, 722(C)
  catalizadores medioambientales, 646(C)
  cationes grandes para aniones grandes, 270(C), 711(C)
  cloruro de calcio, 266, 283, 283(C)
  combustibles para naves espaciales, 226(C), 494(C)
  complejos de hierro, 623(C)
  complejos organolantánidos, 752(C)
  compuestos organoestaño, 518, 521(C)
  conservantes de la madera, 386(C)
  derivados de circonioceno, 734(C)
  detector de humo, 748(C)
  dihidrógeno, 238-42
  dióxido de titanio, 600(C)
  electrodos de referencia, 200(C)
  en odontología, 652
  energía nuclear, 59(C)
  energía solar, 341(C)
  ensayo de Marsh, 397(C)
  estructuras de acero submarinas, 201(C)
  extracción con disolventes, 181(C)

fabricación de herbicidas, 733(C)
fabricación de polvo de hierro, 710(C)
fluidos supercríticos, 230, 231(C), 232-3
fotocopiadoras, 434(C)
fotografía, 693(C)
gases nerviosos, 388(C)
herramientas de corte, 402(C)
industria cloroalcalina, 266(C)
industria del vidrio, 314(C)
isótopos, 63-5
isótopos radiactivos en medicina, 61(C), 470(C)
láseres, 744(C)
lubricantes, 660(C)
materiales de construcción, 287(C)
materiales refractarios, 284(C)
médicas
complementos de hierro, 623(C)
fármacos, 623, 623(C), 647, 648, 689(C), 791
imagen, 74(C), 493, 593, 647, 671(C)
isótopos radiactivos, 61(C), 470(C), 647, 671(C)
medidor de glucosa tipo lápiz, 731(C)
metales de las tierras raras, 747(C)
nitruros metálicos, 402(C)
óxido de indio-estaño, 317(C)
óxido de magnesio, 284(C)
pigmentos, 627(C)
pila de super-hierro, 618(C)
purificación de agua, 443(C)
purificación del aire, 265
reactivos de desplazamiento en RMN, 751(C)
reloj de cesio, 260(C)
reprocesado de combustible nuclear, 181(C)
resonancia magnética de imagen, 74(C)
retardadores de llama, 469(C)
sales fundidas, 227
semiconductores, 143, 402(C), 514(C)
sensores de gases, 375(C), 687(C)
siliconas, 377(C)
soldadura metálica por arco, 494(C)
soles de plata, 691(C)
solubilización de pigmentos con ácidos de Lewis, 311(C)
superconductores, 819
tratamiento del cáncer, 689(C)
ventanas electrocrómicas, 659(C)
vidrios fotocrómicos, 693(C)
vino, 459(C)
yesos gypsum, 287(C)
yodo, 470(C)
apoferritina, 832
apoproteínas, 832
aracno-tetraborano(10)
estructura, 326(F), 327
preparación de, 327
reacciones, 332, 333(F)
aragonito, 286
arcillas, 293, 370, 374(C)
de bolas, 374(C)
de esmectitas, 374(C)
de hormitas, 374(C)
de porcelanas, 374(C)
arena, 339, 370
argentita, 647
argenturos, 694
arginina, 831(T)
argiria, 691(C)
argón
abundancia, 387(F), 493, 493(F)
abundancia de isótopos, 875
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 21-2(ER), 495(T), 880
extracción de, 392, 493
propiedades físicas, 24(F), 135(T), 158(F), 495(T), 878, 880
usos, 493, 494, 494(C)
ARN (ácido ribonucleico), 423(C)
aromas, extracción de, 231(C)
arrabio, 138(C)
arsano/arsina
descomposición térmica de, 397(C)
preparación de, 219, 395
propiedades físicas, 247(F), 394(T)
reacciones, 397
arseniato de cobre cromado, 386(C)
arsénico, 393
abundancia, 387(F)
abundancia de isótopos, 875
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 389(T), 881
detección de, 397(C)
en semiconductores, 144, 389
extracción de, 387
fuentes, 387
propiedades físicas, 389(T), 877, 879, 881, 883, 884
reacciones, 394
términos de entalpía de enlace, 390(T)
usos, 386(C), 389
arsenitos, 422
arseniuro de galio, 402
comparado con silicio como semiconductor, 514(C)
demanda de, 294, 296
dopaje de, 824
$GaAs_{1-x}P_x$ ternario, 823
películas delgadas, 823
usos, 296, 341(C), 389, 402, 514(C), 820(T), 823
arseniuro de níquel, 402
estructura, 403(F)
arsenopirita, 387
arsina *Véase* arsano
artrópodos, proteínas transportadoras de oxígeno, 839-41
asbestosis, 371(C)
Ascidia nigra (tunicado), 836(C)
ascorbato oxidasa, 844, 846(F)
astato, 469
propiedades físicas, 879, 881, 884
rango de número de masa, 875
atacamita, 596
atmósfera (unidad de presión), 23(C), 136(N), 194(N)
atmósfera, componentes, 339, 387(F), 432
atomización, cambio de entalpía de, 137
recogida para diferentes elementos, 135(T), 537(F), 651(F), 884
termodinámica, 37, 137, 588
Véase también entalpía de atomización estándar
átomo de carbono *ipso* de un anillo fenilo, 512
átomo de hidrógeno, 236
espectros de emisión, 4-5
estado fundamental, 16
radio de Bohr, 6
soluciones de la ecuación de ondas de Schrödinger para, 11(T)
átomo-ad (en la superficie metálica), 801(F)
átomos dadores en complejos, 179
átomos intersticiales, en estructuras jaula, 702, 718
átomos multielectrónicos, 16-17
átomos vecinos más cercanos
en redes con empaquetamiento compacto, 132, 134, 135
átomos y estructura atómica, 1-2
modelo de Bohr, 5-6, 298(C)
modelo de Rutherford-Bohr, 4
átomos y moléculas adsorbidos, 243(F), 799
ATP (trifosfato de adenosina), 423(C)
conversión a ADP, 423(C)
síntesis a partir de ADP, 277, 423(C), 847
atracción culombiana, en un par iónico aislado, 152-3
aururo, 694
de cesio, 694
autocatálisis, 786
autoionización
de disolventes no acuosos, 214, 217, 218, 221, 224, 226
del ácido fluorosulfónico, 224
del ácido sulfúrico, 223
del agua, 163
del amoniaco líquido, 217, 218
del fluoruro de hidrógeno líquido, 221
del tetraóxido de dinitrógeno, 226
del trifluoruro de bromo, 225
automóviles, células de combustible en, 240-1(C)
autoprotolisis, 163
azano, *Véase* amoniaco
azeótropo, 416
azida, 259, 387, 392, 399, 400-1
descomposición de, 259, 392
descomposición térmica de, 392
azida de cobre(II), 400
azida de hidrógeno, 400
estructura, 400(F)
reacciones, 400
azida de plata(I), 400
azida de plomo(II), 400
azida de sodio, 259, 392, 399, 400
azúcares reductores, ensayo para, 638
azufre
abundancia, 433(F)
abundancia de isótopos, 876
alótropos, 3(C), 27, 439-40
ciclo-alótropos, 440
anión $[S_3]^{2-}$, 446
anión $[S_6]^-$, 447, 447(F)
cadenas S_∞, 3(C), 439, 440
catión $[S_{19}]^{2+}$, 441, 441(F)
catión $[S_4]^{2+}$, 441
catión $[S_8]^{2+}$, 441, 441(F)
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 435(T), 880

datos de producción (EEUU), 433(F)
fibroso, 439, 440
fuentes, 432-3
isótopos, 3(C), 437, 457
monoclínico, 439
propiedades físicas, 435(T), 877, 879, 880, 883, 884
puente, 639
química en disolución acuosa, 464-5
reactividad, 440-1
rómbico, 439
romboédrico, 440
S_6, 3(C), 439, 440
S_8, 89(ER), 439, 440
términos de entalpía de enlace, 436(T)
usos, 434, 434(F)
azul de Prusia, 620
azul de Turnbull, 620
azules de cobalto, 627(C)
azules de platino, 685-6
azules de rutenio, 676
azules heteropoli, 661
azurinas, 844, 845(F)

B

β-dicetonas, 179
β-dicetonatos, 179-80
β-alúmina de sodio, 815
conductividad eléctrica, 815, 816(F)
β-eliminación, 721, 803
grupos alquilo con enlaces σ no afectados por, 721
bacterias reductoras de sulfato, hidrogenasas de, 848-9, 849(F)
bacterias, procesos de fijación del nitrógeno, 386-7
bactericidas, 521(C), 691(C)
badeleyita, 645, 820
balanza de Faraday, 579
balanza de Gouy, 579
banda de conducción, 143
banda de transferencia de carga, 475
banda, significado del término, 142
baños de mezclas frigoríficas, 367, 368(T), 388(T)
bar (unidad de presión), 23(C), 136(N)
baricentro, 558
bario
abundancia de isótopos, 875
color de la llama, 279
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 278(T), 881
especies acuo, 288
extracción de, 276
propiedades físicas, 135(T), 278(T), 877, 879, 881, 884
reactividad, 279
usos, 278
baritina, 276, 278
barras de control en reactores nucleares, 60, 296, 645
Bartlett, Neil, 157, 492
base de Schiff, 838(N)
bases
débiles, 164, 168-9
en disolventes no acuosos, 217
fuertes, 167
fuerza, 168, 216
Véase también bases de Brønsted; bases de Lewis
base(s) de Brønsted, 167-8, 168-9(ER), 217
agua como, 163-5
ligandos como, 180
bases de Lewis, 171
agua como, 171-2
cesión de electrones a un ácido de Lewis, 179
como ligandos en complejos, 188(T)
fosfina como, 397
ligandos como, 179, 180
reacción de hidruros del grupo 13, 303
bastnasita, 645, 747
batería beta, 262(C)
batería de iones litio, 262(C), 625, 816
batería de litio/sulfuro de hierro, 262(C)
batería de níquel cadmio (NiCd), 596, 631, 648
reacciones electroquímicas, 596
batería de níquel-hidruro metálico, 251(C), 596
batería de sodio/azufre, 262(C), 815, 816
batería de zinc-aire, 596
baterías
acumuladores de plomo-ácido, 339(C), 341, 381
de iones de metales alcalinos, 262(C)
de iones litio, 262(C), 625, 816
de níquel cadmio (NiCd), 596, 631, 648
de níquel-hidruro metálico, 251(C), 596
de sodio/azufre, 262(C), 815, 816
de zinc-aire, 596
pila de super-hierro, 618(C)
pila seca/pila Leclanché, 595, 595(F), 596, 618(C)
bauxita, 293
galio en, 294
bayerita, 316
becquerel (unidad de radiactividad), 57
Becquerel, Henri, 57
benceno
comparado con borazina, 319
complejos con metales del bloque *d*, 734-5
estructura, 82(F)
orbitales moleculares, 735(F)
bentonita
berilio
abundancia de isótopos, 875
comparado con aluminio, 289, 290
configuración electrónica en el estado fundamental,18(T), 21(ER), 101, 278(T), 880
especies acuo, 287
extracción de, 229, 277
fuentes, 275-6
propiedades físicas, 135(T), 278(T), 877, 879, 880, 884
reactividad, 279
símbolo del término para, 573(C)
usos, 277
Véase también diberilio
berilo, 275, 277, 371
berquelio, 62(T)
bombardeo con núclidos pesados, 61
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 882
estados de oxidación, 743(T)
isótopo de vida más larga, 755(T)
metal, 756
propiedades físicas, 742(T), 882
rango de número de masa, 875
síntesis de, 748
bidentado, *Véase* didentado
biomineralización, 833, 833(F)
bipirámide hexagonal, 547(F)
bipirámide pentagonal, 330(F), 546(F)
bipirámide trigonal con un tope *Véase* tetraedro con dos topes
bipirámide trigonal, conversión en pirámide de base cuadrada, 73, 73(F), 528
bis(difenilfosfino)etano, 704
bis(difenilfosfino)metano, 704
bis(dimetilglioximato)cobre(II), 637, 637(F)
bis(dimetilglioximato)níquel(II), 632, 633(F)
bis(etilmetilglioximato)níquel(II), 632, 633(F)
bisfosfinas, catalizadores quirales de Rh(I) modificados con, 792, 793(T)
bismita, 387, 419
bismutano, 394(T)
bismutatos, 424
bismutinita, 387
bismuto, 393
abundancia, 387(F)
abundancia de isótopos, 875
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 389(T), 881
extracción de, 387
fuentes, 387
propiedades físicas, 135(T), 389(T), 877, 879, 881, 883, 884
química en disolución acuosa, 428-9
reacciones, 394
términos de entalpía de enlace, 390(T)
usos, 389
bismuto-210, 57(T)
bismuto-214, 57(T)
bismuturos, 403
blenda de zinc (ZnS), 149-150, 433, 596, 640
amiduro de sodio, 262(ER)
comparada con la red de diamante, 150(F)
semiconductores, 152
bloques (en la tabla periódica), 20, 20(F)
Véase también elementos del bloque *d*; .bloque *f*; .bloque *p*; .bloque *s*
Blue John (espato flúor), 814
bohemita, 316
Bohr, Niels, 5
bohrio, 62(T)
bomba termonuclear, 62
bombardeo de nubes, 648
bombeo de protones, en las mitocondrias, 853
borano, aductos, enlace en, 304-5(ER)
boratos, 293, 296, 315, 469(C)
estructuras de aniones, 315(F)
bórax, 257, 293, 294, 296, 315
toxicidad, 296(C)
borazina, 303(F), 319
comparada con benceno, 319

distribución de carga, 319, 319(F)
reacciones, 319-20
borazinas, 319-20
estructuras, 320, 320(F)
borazon, 318
borohidruros, 253, 305
de sodio, 253
de hafnio, 547, 548(F)
boro
abundancia de isótopos, 875
alótropos, 294, 300-1, 300(F)
aspecto del elemento, 299
como nutriente vegetal, 296(C), 830
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 297(T), 880
en sistemas biológicos, 296(C), 830
extracción de, 294
fuentes, 293
núcleos activos en RMN, 68(T), 72
propiedades físicas, 24(F), 297(T), 877, 879, 880, 884
reactividad, 301
símbolos de los términos para, 573(C)
usos de los compuestos y del elemento, 295(F), 296
boruro de europio, 324
boruro de magnesio, 324
estructura, 819, 819(F)
propiedades superconductoras, 819
boruro de titanio, 324, 598
boruros metálicos, 324, 598, 606
estructuras, 325(T)
en estado sólido, 324
bromatos, 486
bromatos de potasio, 486
bromometano, 362(C), 474(C)
bromo
abundancia de isótopos, 875
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 472(T), 881
extracción de, 471, 474(C)
fuentes, 470
problemas medioambientales, 474(C)
propiedades físicas, 472(T), 878, 879, 881, 883, 884, 886
Véase también dibromo
bromuro de galio(I), 312
en la síntesis de compuestos de galio multinucleares, 312-13
en la síntesis de compuestos organogalio, 516
bromuro de hidrógeno
datos termodinámicos, 170(T)
propiedades físicas, 477(T)
bromuro de magnesio, 283
bromuro de plata(I), 692
defectos de Frenkel en, 159(F)
solubilidad en agua, 174(T), 176(T)
usos, 471, 693(C)
bromuro de plata, formación de complejos, 461
bromuro de sodio, solubilidad en agua, 176(T)
bronce, 596, 633(C)
bronces de wolframio, 662
brookita (mineral), 593
brucita, 151

C

cables moleculares, 729(C)
cadena de transferencia de electrones mitocondrial, 845-7, 853
cadenas de péptidos
C-terminal, 831
N-terminal, 831
cadmio, 694-5
abundancia de isótopos, 875
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 881
estado de oxidación, 540(T), 694-5
estructura en estado sólido, 135
fuentes, extracción y usos, 648
metal, 694-5
núcleos activos en RMN, 835
propiedades físicas, 24(F), 135(T), 650(T), 695(T), 881
reactividad, 694
toxicidad, 648
cadmio(II), catión hexaacuo, 695
cadmio(II), catión hexaamino, 695
cadmio(II), catión tetraamino, 695
café descafeinado, 231(C), 232
cal apagada, 276, 277, 278(C)
cal sodada, 286
cal *Véase* óxido de calcio
cal viva, 277
calamina, 596
calcantita, 596
calcio
abundancia de isótopos, 875
color de la llama, 279
configuración electrónica en el estado fundamental, 17, 18(T), 278(T), 880
especies acuo, 288
extracción de, 229, 277
propiedades físicas, 135(T), 278(T), 877, 879, 880, 884, 885
reactividad, 279
usos de los compuestos, 277
calcita, 286
calcocita, 433
calcógenos, 21(T), 432
Véase también grupo 16
calcopirita, 595, 596
cálculos Clementi-Raimondi para la carga nuclear efectiva, 19(C)
caliche, 470
californio, 62(T)
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 882
estados de oxidación, 743(T)
isótopo de vida más larga, 755(T)
metal, 756
propiedades físicas, 742(T), 882
rango de número de masa, 875
síntesis de, 748
caliza, 276
calomelanos, 200(C), 696
calorimetría con bomba de flúor, 474
cambio de energía de Gibbs
en la formación de complejos, 183, 185
en la transferencia de iones del agua a disolventes orgánicos, 215-16
para la disolución de sales iónicas en disolución acuosa, 175-6
relación con
constantes de equilibrio, 169, 175, 194
entalpía y entropía, 169
representación frente al estado de oxidación, 205, 206(F), 207(F)
cambio de energía de Gibbs estándar
de disolución, 175-6
de transferencia de iones del agua a un disolvente orgánico, 215-16
relación con
cambio de entalpía y entropía, 169
constantes de equilibrio, 169, 175, 194, 211
potencial de célula estándar, 194, 211
cambio de energía interna, relación con el cambio de entalpía, 23(C)
cambio de entalpía
afinidad electrónica, 25, 157, 237
de atomización, 137
dado para diferentes elementos, 135(T), 884
relación con la entalpía disociación de enlace, 37
tendencias, 137, 537(F), 651(F)
de formación
de complejos, 185
estimación de, 157
trifluoruro de talio, 298-9(ER)
de fusión, elementos del grupo 18, 135(T)
de hidratación de iones, 176-7
de red, 155, 177
de transferencia de iones del agua a un disolvente orgánico, 215-16
de vaporización
elementos del grupo 18, 135(T)
hidruros del bloque *p*, 246, 247(F)
para la desproporcionación, estimación de, 158
para la disociación de haluros de hidrógeno, 170
para la disolución de sales iónicas en disolución acuosa, 175-6
para la energía de ionización, 23
para red, 155
relación con el cambio de energía interna, 23(C)
cambio de entropía
de formación de complejos, 182-3, 183, 185
de hidratación de iones, 176-7
de vaporización, efecto de enlace de H, 246
para la disociación de haluros de hidrógeno en disolución acuosa, 170
para la disolución de sales iónicas en disolución acuosa, 175-6
Véase también cambio de entropía estándar
campo cristalino antiprismático cuadrado, desdoblamiento de orbitales *d* en, 563(F)
campo cristalino bipiramidal pentagonal, desdoblamiento de orbitales *d* en, 563(F)
campo cristalino bipiramidal-trigonal, desdoblamiento de orbitales *d* en, 563(F)
campo cristalino octaédrico, 558-60
desdoblamiento de orbitales *d* en, 559(F), 563(F)

diagrama de niveles de energía, 575(F)
campo cristalino piramidal de base cuadrada, desdoblamiento de orbitales *d* en, 563(F)
campo cristalino plano cuadrado, 562
desdoblamiento de orbitales *d* en, 563(F)
campo cristalino tetraédrico, 562
desdoblamiento de orbitales *d* en, 563(F)
campo débil (en la teoría del campo cristalino), 559
campo fuerte (en la teoría del campo cristalino), 559
campos cristalinos, 563(F)
octaédrico, 558-60
plano cuadrado, 562
tetraédrico, 562
canal de reacción, en la fisión nuclear, 58
cáncer de tiroides, 60(C)
caolinita, 374(C)
capa de hidratación de un ion, 170-2
capa de ozono, 362(C), 438
efecto de los CFC, 362(C)
efecto de radicales NO, 805
captadores en tubos de vacío, 278
carbaboranos, 332-3
carbaborano *closo* de 13 vértices, 334
estructuras, 332-4
reglas de Wade aplicadas a estructuras, 333(ER)
carbamato de amonio, 396
carbón activo, 340, 340(C)
dihidrógeno absorbido sobre, 240(C)
carbonato de amonio, 396
carbonato de berilio, 286
carbonato de calcio, 286
estabilidad térmica, 283, 286
fuentes, 276, 286
solubilidad en agua, 174(T), 286
usos, 267(F), 277, 278(C)
carbonato de litio, 259, 265, 266, 290
carbonato de magnesio, 290
estabilidad térmica, 283, 286, 290
solubilidad en agua, 174(T), 286
carbonato de manganeso(II), 616
carbonato de potasio, 266
carbonato de rubidio, reacciones, 267(ER)
carbonato de sodio, 266, 267(F)
datos de producción mundial, 266
usos (en EEUU), 267(F)
carbonato de zinc, 640
carbonatos
grupo 1, 266, 368
grupo 2, 174(T), 286
carbonilación reductiva, 710
carbonilo de cobre, estructura, 712
carbonilo de cromo
enlace en, 569(ER)
estructura, 712
propiedades físicas, 709(T)
reacciones, 723
síntesis de, 710
carbonilo de manganeso
estructura, 712, 712(F)
propiedades físicas, 709(T)
reacciones, 711, 723
carbonilo de molibdeno
estructura, 712
propiedades físicas, 709(T)
reacciones, 719, 723
síntesis de, 710
carbonilo de níquel
estructura, 712
reacciones, 711
carbonilo de oro, estructura, 712
carbonilo de paladio, estructura, 712
carbonilo de platino, estructura, 712
carbonilo de renio
estructura, 712, 712(F)
propiedades físicas, 709(T)
carbonilo de tecnecio
estructura, 712, 712(F)
propiedades físicas, 709(T)
carbonilo de vanadio
estructura, 712
propiedades físicas, 709(T)
síntesis de, 710
carbonilo de wolframio
estructura, 712
propiedades físicas, 709(T)
reacciones, 723
síntesis de, 710
carbonilos de cobalto
como catalizadores, 789
estructuras, 712-13, 712(F)
propiedades físicas, 709(T)
reacciones, 711, 727, 730
síntesis de, 710
carbonilos, 42, 709-14
disponibilidad comercial, 710
estructuras, 711-14
propiedades físicas, 709(T)
reacciones, 722-3, 722-4
regla de Wade, 714-15, 715-16(ER)
síntesis de, 710-11
Véase también carbonilos metálicos del bloque *d*
carbonilos de hierro
estructuras, 75(F), 712, 712(F), 713
propiedades físicas, 709(T)
reacciones, 710, 711, 719, 722, 723, 728
síntesis de, 710
usos, 710(C)
carbonilos de iridio
estructuras, 713, 713(F), 716(ER)
propiedades físicas, 709(T)
síntesis de, 710
carbonilos de molibdeno, reacciones, 735
carbonilos de níquel
propiedades físicas, 709(T)
reacciones, 711
síntesis de, 710
carbonilos de osmio
como catalizadores, 799
estructuras, 712, 712(F), 713, 714, 714(F), 716, 716(ER)
propiedades físicas, 709(T)
reacciones, 711, 720, 723
síntesis de, 710
carbonilos de rodio
estructuras, 712, 713, 713(F), 715-16(ER)
propiedades físicas, 709(T)
síntesis de, 710
carbonilos de rutenio
como catalizadores, 799, 800(F)
estructuras, 713, 713(F)
propiedades físicas, 709(T)
reacciones, 711, 723, 726
síntesis de, 710
carbonilos metálicos del bloque *d*, 709-14
disponibilidad comercial, 710
espectroscopía IR, 701, 702(F), 702(T), 722
espectroscopía RMN, 701-2
estructuras, 711-14
propiedades físicas, 709(T)
reacciones, 722-4
reglas de Wade, 714-15, 715-16(ER)
síntesis de, 710-11
carbonilos metálicos *Véase* carbonilos de metales del bloque *d*
carbono
abundancia, 339(F)
abundancia de isótopos, 875
alótropos, 338, 339, 345-53
como reductor, 210
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 342(T), 880
orbitales atómicos, 115(F)
propiedades físicas, 342(T), 877, 879, 880, 884
símbolos de los términos para, 573(C)
términos de entalpía de enlace, 343(T)
Véase también diamante; fullerenos; grafito
carbono-13, compuestos enriquecidos, 65
carbono-14, 64
carboplatino, 647, 689(C)
carborundo, 822
carboxilatos de cromo(II), 610
enlace en, 610-11, 610(F)
carboxilatos puente, en complejos de metales del bloque *d*, 665, 670, 679, 682, 683(F)
carboxipeptidasa A, 855-8
lugar activo, 858(F)
mecanismo para la ruptura catalítica del enlace peptídico, 856-7(F)
sustitución de ion zinc por ion cobalto, 859
carboxipeptidasa G2, 858
lugar activo, 858, 858(F)
carburo de aluminio, 357
carburo de berilio, 279, 357
carburo de calcio, 357
producción de, 280(C), 284, 357
datos mundiales, 280(C)
carburo de cobre, 357
carburo de cromo, 357-8, 606
carburo de lantano, 357
carburo de magnesio, 279, 357
carburo de plata(I), 357
carburo de silicio
fibras, 826, 827
películas delgadas, 822
usos, 822
carburo de sodio, 357
carburo de titanio, 357, 598, 820(T)
carburo de torio, 357
carburo de wolframio, 357, 646
carburos, 357-8
de metales del bloque *d*, 598, 606, 617
grupo 2, 279, 280(C)
intersticiales, 357
lantánidos, 749

salinos (semejantes a sales), 357
carga iónica, estabilidad de complejos afectados por, 186
carga nuclear
efectiva, 17, 19(C), 22, 23, 34(F), 36, 41, 144
determinación de, 19(C), 37
Véase también número atómico
carnalita, 257, 276, 470
carnotita, 593
casiterita, 151, 339, 375
catálisis, 786-812
conceptos básicos, 786-9
catálisis asimétrica, 752(C), 791
catálisis bifásica, 798-9
fluorada, 798
catálisis heterogénea
aplicaciones comerciales, 801(C), 802-7
convertidores catalíticos, 805-6
polimerización de alquenos, 902
proceso de contacto para la producción de SO_3, 805
proceso Haber, 804-5
reacción de Fischer-Tropsch, 803-4
zeolitas como catalizadores, 806-7
ejemplos, 801(C)
modelos cluster organometálicos, 807-8
superficies e interacciones con adsorbatos, 799, 801-2
catálisis homogénea
aplicaciones industriales, 722(C), 791-7
hidroformilación (proceso oxo), 722(C), 795-6, 797(T)
hidrogenación de alquenos, 722(C), 791-3
proceso Tennessee-Eastman del anhidrido acético, 722(C), 794, 795(F)
síntesis Monsanto del ácido acético, 722(C), 793-4
metátesis de alquenos (olefinas), 789-90
ventajas e inconvenientes, 791
catalizador bismuto-molibdato, 662(C)
catalizador de Schrock, 730, 789
catalizador de Wilkinson, 683, 791
aplicaciones, 791-2, 792(F), 792(T)
catalizador negativo, 786
catalizadores, 786-812
bromuro de magnesio, 283
cluster, 799
complejos organolantánidos como, 752(C)
compuestos del grupo 13, 296, 313
compuestos/complejos de metales del bloque *d*, 626, 678, 689, 730
con soporte polimérico, 797-8
de circonio, 722(C), 734(C)
de cobalto, 722(C), 793, 794(C), 795, 796, 797(T), 803
de Friedel-Crafts, 281, 290, 655
de Grubbs, 730, 789
ejemplo de uso, 790
ventajas, 789-90
de hidrogenación, 239, 242, 243-4, 596, 626, 647, 678, 752(C), 791-3
de hierro, 239, 396, 722(C), 801(T), 803, 804, 805
de iridio, 794
de níquel, 239, 596, 630, 797, 801(T)
de paladio, 722(C), 788, 788(F), 806
de platino, 646(C), 806
de rodio, 646(C), 722(C), 791, 793, 794, 795, 795(F), 798, 799, 806
de rutenio, 722(C), 799
de titanio, 512(C), 722(C), 802, 803(F)
de zeolita, 806-7
propiedades selectivas de forma, 807
elección, 788-9
elementos y compuestos del grupo 14, 340(C), 341
en el proceso Haber, 395, 396
en la fabricación de ácido sulfúrico, 455
en la fabricación de trióxido de azufre, 455, 594, 805
heterogéneos, 239, 243-4, 340(C), 341, 396, 647
significado del término, 786
hidrogenación utilizando, 239, 243-4, 596, 626, 630, 647, 678, 752(C)
homogéneos, 239, 243, 683
desarrollo de, 797-9
ejemplos, 722(C)
significado del término, 786
medioambientales, 646(C)
metales del bloque *d*, 594, 595, 596, 630, 647
metales y compuestos del grupo 1 en, 259
metilaluminoxano, 734(C)
organometálicos del bloque *d*, 733(C), 734(C)
para polimerización, 507, 512(C)
quirales, 733(C), 792
significado del término, 786
USY (ultraestables Y), 807
Véase también catalizadores heterogéneos; .homogéneos
zeolitas, 372-3
Ziegler-Natta, 512, 512(C), 599, 734(C), 802, 803(F)
catenación, 343, 439
catenado, 790
catenando, 790
catena-poliazufre, 3(C), 439, 440
catión 1-metil-3-etilimidazolio, 230
catión cicloheptatrienilo, 736
catión de Creutz-Taube, 679
puente de transferencia electrónica en, 778
catión nitrilo, 415
catión trihidrógeno, 243(C)
catión tropilio, 736(N)
cationes, significado del término, 131
cationes grandes con aniones grandes, 270(C), 711(C)
cationes hidratados
comportamiento ácido, 172-3, 287
formación de, 171-2, 267-8, 287
grupo 1, 267-8
grupo 13, 322
grupo 2, 287-8
metal del bloque *d*, 196(T), 542, 544, 559(F), 559(T), 576(F)
propiedades ácidas, 172-3
cationes polihalógeno, 482
cationes quirales, en líquidos iónicos, 229
cationes y ligandos blandos, 187-8
ejemplos, 188(T), 639, 681, 688, 696, 835
cationes y ligandos duros, 187-8
ejemplos, 188(T), 651, 656, 681, 756, 757
caucho, vulcanización de, 440, 450, 597
cauchos sintéticos, 507
celda unidad, 132
antimoniato de hierro, 424(F)
difluoruro de criptón, 497(F)
difluoruro de xenón, 497(F)
red compacta hexagonal, 133(F)
red cúbica centrada en el cuerpo, 134(F)
red cúbica centrada en las caras, 133(F), 148(F), 261(ER)
red cúbica simple, 134(F)
red de arseniuro de níquel, 403(F)
red de blenda de zinc, 150(F)
red de cloruro de cesio, 149(F)
red de cooperita, 635(F)
red de fluorita, 150(F)
red de perovsquita, 152(F), 818(F)
red de rutilo, 151(F)
red de sal de roca, 148(F)
red de trirrutilo, 424(F)
red de wurtzita, 151(F)
red de yoduro de cadmio, 151(F)
red de β-cristobalita, 150(F)
redes de empaquetamiento compacto, 133(F)
$YBa_2Cu_3O_7$, 818(F)
celestita, 276, 277
celsiana, 372
célula de combustible de electrolito de membrana polimérica (PEM), 241(C)
célula de Daniell, 193-4, 193(F)
factores termodinámicos que gobiernan la reacción electroquímica, 194(ER), 209, 209(T)
célula de diafragma (electrólisis), 266(C)
célula de membrana (electrólisis), 266(C)
célula de mercurio (electrólisis), 266(C)
célula electrolítica, reacciones redox en, 192
célula electroquímica
condiciones estándar, 194
Véase también célula galvánica
célula estándar de Weston, 648
célula Grätzel, 341(C)
células de combustible, 239, 240-1(C)
primera observación, 240(C)
uso en automóviles, 240-1(C)
células fotoeléctricas, 434, 820(T)
células galvánicas, 193-4
potenciales de célula, 194
reacciones redox en, 192
células solares, 341(C), 648, 820(T)
cementita, 138(C)
ceniza de hueso, 388
centro de inversión
ausencia en moléculas quirales, 97
en un octaedro, 121(F)
indicadores de simetría *g* y *u*, 30(C), 558(C)
reflexión en, 82
centro de simetría, reflexión en, 82
centros de 16 electrones insaturados por coordinación, 719, 791, 796, 842
centros de color (centros F), 814
centros F, 814
centros metálicos de dieciséis electrones, 719, 720, 722(C)
cerámica, 374(C)
vidriado y pigmentos, 296
cerillas, compuestos componentes, 389, 427, 486

cerio
abundancia de isótopos, 875
configuración electrónica en el estado fundamental, 17, 18(T), 742(T), 881
propiedades físicas, 742(T), 745(T), 746(ER), 881, 887
cerusita, 339
cesio
abundancia de isótopos, 875
aspecto del metal, 261
color de la llama, 261
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 260(T), 881
fuentes, 257
isótopos radiactivos, 60(C), 261
producción del metal, 258, 259
propiedades físicas, 24(F), 134, 135(T), 260(T), 877, 879, 881, 883, 884, 885
reacciones, 262
CFC (clorofluorocarbonos), 361
efecto en la capa de ozono, 362(C)
producción de, 361, 471
reducción en el uso de, 362(C)
chapado de cromo, 594
cianamida de calcio, 280(C), 357, 392
reacciones, 357
cianatos, 380
cianógeno, 379
derivados, 380
cianoglucósidos, 379(C)
cianuro, 380
toxicidad, 380, 647(C), 839, 854
cianuro de hidrógeno, 380
constantes de equilibrio, 164(C)
en plantas, 379(C)
enlace en, 105-6, 105(F), 250
reacciones, 380
cianuro de sodio, 380
cianuro de zinc, 641
ciclación, catalizadores, 752(C)
ciclo de Born-Haber, 155, 156(F)
afinidad electrónica estimada por, 157
aplicaciones
haluros metálicos, 156(ER), 263, 298(ER), 478, 479(ER)
óxido de zinc, 435(ER)
energías de red en, 155
entalpía de atomización estándar en, 137
ciclo del carbono, 367(C)
ciclobutadieno, reacciones, 737
ciclodímeros, 253, 301
ciclooligomerización, de compuestos B-N, 320
ciclos catalíticos, 787-8
en sistemas biológicos, 843, 854(F)
oligomerización del etileno, 797(F)
para el proceso Monsanto del ácido acético, 794(F)
para el proceso Tennessee-Eastman del anhidrido acético, 795(F)
para la hidroformilación de alquenos, 796(F)
para la hidrogenación de ácido fumárico, 800(F)
para la hidrogenación de alquenos, 792(F)
para la metátesis con cierre de anillo, 790(F)
para procesos industriales, 787-8
ciclos termoquímicos
afinidad electrónica en, 25, 157
energía de ionización en, 23, 155, 156(F)
entalpía de atomización estándar en, 137, 155, 156(F)
fluoruros de talio, 298(ER)
Véase también ciclos de Born-Haber
ciclotrón, 57
cinabar 433, 648
cinética de primer orden
desintegración radiactiva, 56
reacciones de sustitución de ligandos, 773
cinética de pseudoprimer orden, reacciones de sustitución de ligandos, 766-7
cinética de segundo orden
hidrólisis catalizada por base, 774-5
procesos de transferencia de electrones, 778-9, 779
reacciones de sustitución de ligandos, 773
cinética, desintegración radiactiva, 56-7, 56(ER)
cintas magnéticas para grabar, 608, 619
circón, 645, 820
circonio, 652-4
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 881
estados de oxidación, 540(T), 652
fuentes, extracción y usos, 645-6
metal, 652
propiedades físicas, 135(T), 650(T), 881, 884
circonita cúbica, 652, 814
conductividad eléctrica, 816(F)
cisplatino, 647, 689(C)
cisteína, 831(T)
en tioneínas, 835
citocromo *c* oxidasa, 846, 846(F), 853
características estructurales, 852(F), 853
estudios con modelos, 853
citocromos, 846(F), 851-4
citocromo *b*, 846(F), 852
citocromo *c*, 782, 846(F), 851(F), 852
citocromo c_1, 846(F), 852
citocromo *c*554, 852(F), 853
unión de $[CN]^-$ a Fe(III), 839, 854
citocromos P-450, 618, 843
aductos con monóxido de carbono, 843
clatratos, 477
con gases nobles, 492
con halógenos, 477
con metano, 355(C)
CLOA (combinaciones lineales de orbitales atómicos), 29
cloramina, 398
cloratos, 437, 486
de potasio, 437, 486
de sodio, 486
clorito de sodio, 486
cloro puente, 628, 669, 670(F)
cloroapatito, 387
clorofilas, 277, 288, 288(F)
clorofluorocarbonos, supresión de su uso, 266(C)
cloro
abundancia de isótopos, 875
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 472(T), 880
fuentes, 470
producción de, 192
propiedades físicas, 472(T), 878, 879, 880, 883, 884, 887
usos, 266(C), 471
Véase también dicloro
cloruro de aluminio, 290, 310-11
cloruro de berilio, 280-2, 290
enlace en, 101-2, 280-2
cloruro de bismuto(III), reacción con bismuto en medios de sal fundida, 229
cloruro de butilpiridinio, con hexacloruro de dialuminio, 227-8
cloruro de calcio
producción de, 267(F), 283
usos, 266, 281(C), 283(C)
cloruro de carbonilo, 230, 362
cloruro de cianógeno, 380
cloruro de cromilo, 606
cloruro de galio(I), 312, 313
cloruro de hidrógeno
datos termodinámicos, 170(T)
disolución acuosa, 163-4
propiedades físicas, 477(T)
cloruro de indio(I), 313
cloruro de mercurio(I), 696, 697
cloruro de plata(I)
reducción de Ag(I), 199-200
solubilidad en agua, 174(T), 176(T), 178(ER), 199
cloruro de potasio, solubilidad en amoniaco líquido, 218
cloruro de sodio
electrólisis de disolución acuosa, 266(C)
electrólisis de fundido, 192, 227, 258, 471
energía de red, 156
estructura en estado sólido, 148-9(ER)
solubilidad en agua, 176(T)
usos, 259(F)
Véase también sal de roca
cloruro de tionilo, 217
cloruros alquilestaño, 521-2
reacciones, 522, 522(F)
cloruros alquilplomo, 524
cloruros de azufre, 450-1
cloruros de xenón, 498-9
cluster *conjuncto*, 326
cluster de hidrógeno (en hidrogenasa), 849, 849(F)
cluster *hipo*, 326, 328
clusters «mariposa», 717(T), 801, 802
clusters *aracno*, 326, 326(F), 328, 359, 360(F)
clusters bipiramidal-pentagonales, 330(F)
carbaboranos, 333
clusters bipiramidal-trigonales
boranos, 330(F)
carbaborano, 333
de metales del bloque *d*, 717(T)
iones de Zintl, 220(F), 359(F)
clusters catiónicos, uso como catalizadores, 799, 800(F)
clusters *closo*, 326, 326(F), 328, 359, 716(ER)
clusters de carbonilos metálicos del bloque *d*, 710
clusters de circonio, 653-4
clusters metálicos del bloque *d* piramidales de base cuadrada, recuento de electrones de valencia para, 717(T)
clusters *nido*, 326, 326(F), 328, 359, 403(ER), 716(ER)

clusters octaédricos
boranos, 326, 326(F), 328(ER), 330(F)
carbaboranos, 333, 333(ER)
carbonilo metálico, 713, 713(F), 714(F)
circonio, 653
enlace en clusters organometálicos, 714
molibdeno, 665
niobio, 657
tántalo, 657
wolframio, 665
clusters organometálicos del bloque *d*, 713-14, 716-19
como catalizadores homogéneos, 799
clusters poliédricos condensados, 713, 718
clusters prismático-trigonales de metales del bloque *d*, recuento de electrones de valencia para, 717(T)
clusters tetraédricos de metales del bloque *d*, recuento de electrones de valencia para, 717(T)
clusters triangulares de metales del bloque *d*, recuento de electrones de valencia para, 717(T)
coagulantes prepolimerizados, en el tratamiento del agua, 443(C)
cobaltato de litio (óxido mixto), usos, 262(C), 625
cobaltita, 595
cobalto, 624-30
abundancia, 594(F)
abundancia de isótopos, 875
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 597(T), 880
en sistemas biológicos, 596, 830, 831(T)
estados de oxidación, 540(T), 624
fuentes, extracción y usos, 595-6
metal 624
propiedades físicas, 135(T), 597(T), 878, 880, 884, 885, 887
cobalto-60, 61(C), 596
cobalto(II), complejos base de Schiff, como modelos para hemoglobina, 838
cobalto(II), complejos nitrato, 630
cobalto(II), ion hexaacuo, 628
color, 538
reacciones, 539
transiciones electrónicas para, 574(ER)
cobalto(II), ion hexaamino, 779
cobalto(II), ion tetracloro, 628
cobalto(III), ion hexaacuo, 625
reducción de, 202
cobalto(III), ion hexaamino, 626, 779
distribución de carga en, 540-1
reducción de, 202
cobalto(III), ion hexaciano, 626
cobalto(III), ion hexafluoro, 627
cobaltoceno, 731
cobre, 634-9
abundancia, 594(F)
abundancia de isótopos, 875
comparado con plata, 689-90
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 597(T), 880
en sistemas biológicos, 596, 830, 831(T), 839-41
estados de oxidación, 540(T), 634
fuentes, extracción y usos, 596
historia, 633(C)
metal, 634
propiedades físicas, 135(T), 597(T), 690(T), 878, 880, 884, 886
reciclado de, 595(C)
usos, 633(C)
cobre(I), desproporcionación, 203, 203(ER), 634
cobre(II), ion hexaacuo, 635
constantes de estabilidad por etapas (H_2O desplazada por NH_3), 588(F)
cobre(II), ion tetraciano, 637
cociente de reacción en la ecuación de Nernst, 197(N)
coches de carreras, materiales compuestos con fibra de C en, 826
coeficiente de extinción molar, 571
valores típicos para diferentes transiciones electrónicas, 571(T)
coeficiente/constante de acoplamiento espín-órbita, 15(C), 572(C), 581
para iones metálicos de la primera fila del bloque *d*, 583(T)
rango de valores, 581, 584
colágeno, 423(C)
colemanita, 315
colesterol, extracción a partir de alimentos, 231(C)
colorantes, 470(C), 620
Véase también pigmentos
colores
complejos acuo de lantánidos, 745(T)
de complejos de transferencia de carga, 475, 668
de compuestos y complejos de metales del bloque *d*, 538-9, 570, 627(C), 688, 820
de materiales cerámicos, 819-20
espectro electromagnético, 539(T), 874
LED, 823(T)
pigmentos, 820
Véase también pigmentos
columbio, *Véase* niobio
columbita, 646
combustible «verde», 239, 240(C)
combustible de naves espaciales, 226(C), 239, 397, 494(C)
combustibles con plomo para automóviles, 342(F), 344(C), 474(C), 518, 524
combustibles/propelentes de cohetes, 226(C), 239, 242, 397, 443, 487
compartir electrones, 28
complejo 2,2′-bipiridina de rutenio(III), 242, 677-8
como fotosensibilizador, 677, 678(F)
estructura, 242(F)
reacción redox, 242
complejo aluminio oxalato, 323, 324(F)
complejo carbonilo de tecnecio(I), 670, 671(C)
complejo de encuentro, 772, 780
complejo de encuentro débilmente unido, 772
complejo heteroléptico, 233
complejo homoléptico, 233
complejo precursor, 780
complejos, *Véase* complejos de coordinación
complejos acetato de rutenio(III), 676
complejos acetilacetonato de circonio(IV), 652, 653(F)
complejos acetilacetonato de cobalto(II), 629
complejos acetilacetonato de níquel(II), 631
complejos acetilacetonato de platino(II), 689
complejos alcoxi, de metales del grupo 2, 288, 289(F)
complejos alilo, 727-8
complejos alqueno, 725-6
complejos alquilideno, 722, 729-30
complejos alquilidino, 722, 730
complejos alquilo
metal del bloque *d*, 724-5
metal del bloque *f*, 751, 759-60
complejos alquino, 726-7
complejos aluminio ciclopentadienilo, 513-14
complejos amido, 271-2
de metales del grupo 2, 288, 289(F)
complejos amidolitio, 272, 272(F)
complejos amino de cobalto(III), 625(C), 626
hidrólisis catalizada por base, 774-5
reacciones de esfera interna, 777, 778
complejos amino de iridio(III), 681
complejos amino de platino(II), 549, 550(F), 687-8
complejos amino de platino(IV), 685
complejos amino de rodio(III), 681
complejos antimonio ciclopentadienilo, 529(F), 530, 531(F)
complejos areno, 734-5
de cromo, 735
de lantánidos, 755
complejos arilo
metal del bloque *d*, 724-5
metal del bloque *f*, 753
complejos arsénico ciclopentadienilo, 530, 531(F)
complejos bismuto ciclopentadienilo, 530, 531(F)
complejos carbeno, 722, 729-30
complejos carbeno tipo Schrock, 730
complejos carbino, 722, 730
complejos ciano de cobalto(II), 629
complejos ciano de platino(II), 688
complejos ciclobutadienilo, 737
complejos cicloheptatrienilo, 735-7
complejos ciclooctatetraenilo
de lantánidos, 755
Th y U, 761
complejos ciclopentadienilo
ángulo de inclinación, 519(F), 523
con berilio, 507, 507(F), 508-9(C)
con elementos del grupo 13, 513-14, 517, 517-18, 518
con elementos del grupo 14, 518-9, 519(F), 523, 525, 525(F)
con elementos del grupo 15, 529(F), 530, 531(F)
con elementos del grupo 2, 507, 507(F), 508-9(C), 510, 510-11(ER)
con estroncio, 510-11(ER)
con lantánidos, 753-5
con magnesio, 510
con metales del bloque *d*, 731-4
con titanio, 542
con torio y uranio, 760
de estaño, 523
de galio, 517
de germanio, 520

de indio, 518
de plomo, 525, 525(F)
de talio, 518
de torio, 760
de uranio, 760, 760(F)
enlace en, 508-9(C), 542, 731
nomenclatura, 503(C)
regla de los 18 electrones para, 708, 708-9(ER)
representación del enlace, 542, 700
Véase también ferroceno
complejos cinéticamente lábiles, 764
complejos cloro de trirrenio(III), 669-70
complejos con diecinueve electrones, 731
complejos covalentes, 557(C)
complejos de 1,3-butadieno, 728
enlace en, 705-6
Véase también complejos de ciclobutadieno
complejos de 1,3-dieno, 728
complejos de alto espín, 544, 555, 560, 566, 574(ER), 771, 772
aspectos termodinámicos, 585
Co(II), 628, 777, 780
Co(III), 624, 627
Co(IV), 624
Cr(II), 609, 777
espectros electrónicos, 574
Fe(II), 622, 764
Fe(III), 620
Fe(IV), 617
Mn(II), 616
Mn(III), 614
momentos magnéticos, 581(T), 581(ER), 582(T), 583
complejos de antimonio, 428(F), 429
complejos de bajo espín, 544-5, 555, 560, 566, 764
Co(II), 629
Co(III), 625, 626, 769, 777
Co(IV), 624
complejos octaédricos, 560-1, 561(T)
Cr(II), 581(ER)
Cu(IV), 634
Fe(II) y Fe(III), 620, 623
Ir(III), 681, 769
Mn(II), 617
Mn(III), 615
Ni(III) y Ni(IV), 630, 631
Pd(IV), 684
Pt(IV), 684
Rh(III) y Rh(VI), 679, 680, 681, 769
Ru(II), Ru(III) y Ru(IV), 674, 676, 678
complejos de base de Schiff, 838
complejos de bismuto, 428(F), 429
complejos de cadmio(II), 695
complejos de carbeno tipo Fischer, 729
complejos de cerio(III), 750(F)
complejos de ciclobutadieno, *Véase también* complejos de 1,3-butadieno
complejos de circonio, 546(F)
complejos de circonio(IV), 652
complejos de cobalto(II), 628-30
isómeros geométricos, 625(C)
reacción de intercambio de agua, 772
reacciones de esfera externa, 781(F), 781-2(ER)
reacciones redox de esfera externa, 779, 780(T)
complejos de cobalto(III), 626-7
reacciones de esfera externa, 781(F), 781-2(ER)
reacciones de sustitución de ligandos, 773, 774, 774(F), 775(F)
reacciones redox de esfera externa, 779, 780(T)
complejos de cobalto(IV), 624
complejos de cobalto, isómeros ópticos, 549, 552(F)
complejos de cobre, 544(F)
complejos de cobre(I), 638-9, 853(F)
complejos de cobre(II), 636-7
reacción de intercambio de agua, 771
complejos de coordinación
constantes de estabilidad, 180-6, 587-8
de elementos del bloque *p*, 323-4
de elementos del bloque *s*, 268-71, 283, 287-8
de metales del bloque *d*, 555-92
definiciones y terminología, 178-9
efecto de la carga iónica en la estabilidad, 186
efecto del tamaño iónico en la estabilidad, 186
ejemplos, 179
factores que afectan a la estabilidad, 186-8
formación en disolución acuosa, 179-80, 287-8
consideraciones termodinámicas, 182-3, 185
nomenclatura, 253(N), 503(C)
potenciales de reducción afectados por la formación de, 202
reglas para dibujar la estructura, 179
Véase también en elementos individuales
complejos de cromo
enlace en, 556-7
isómeros ópticos, 95, 95(F), 549
complejos de cromo(II), 610
reacción de intercambio de agua, 771
complejos de cromo(III), 609
reacción de intercambio de agua, 772
complejos de cromo(V), 608
complejos de cromo(VI), 606
complejos de dieciocho electrones, 712, 731, 732, 735
complejos de dieciséis electrones, 707
adiciones a, 724, 725
complejos de diecisiete electrones, 735
complejos de escandio, 227, 546(F), 598
complejos de europio(III), 751(C)
complejos de gadolinio(III), 74(C), 750
complejos de hafnio(IV), 652
complejos de hierro(II), 623-4
reacción de intercambio de agua, 772
reacciones redox de esfera externa, 779, 780, 780(T)
complejos de hierro(III), 620-1
reacciones redox de esfera externa, 779, 780, 780(T)
complejos de hierro(IV), 618
complejos de iridio(I), 683-4
complejos de iridio(II), 682-3
complejos de iridio(III), 681-2
complejos de iridio(IV), 680
complejos de itrio(III), 227, 651
complejos de lantano(III), 750(F)
complejos de litio, 268, 271-2
complejos de lutecio(III), 750
complejos de manganeso(II), 616-17
reacción de intercambio de agua, 772
complejos de manganeso(III), 615
complejos de manganeso(IV), 614
complejos de mercurio(II), 696
complejos de metales del bloque *d*, 555-92
aspectos termodinámicos, 585-7, 764
cinéticamente inerte o lábil, 764
con elementos del grupo 15, 392, 393, 400, 400(F)
con H_2, 668, 707
con N_2, 706
de alto espín, 544-5, 555
de bajo espín, 544-5, 555
enlace covalente metal-ligando en, 578-9
factores que afectan a la formación, 539
mecanismos de reacción, 764-85
propiedades magnéticas, 579-85
teoría de enlace de valencia, 555-7
teoría de orbitales moleculares, 564-70
teoría de Werner, 541, 625(C)
teoría del campo cristalino, 557-64
complejos de molibdeno(III), 664
complejos de molibdeno(IV), 663
complejos de molibdeno(V), 662-3
complejos de molibdeno(VI), 662
complejos de neodimio(III), 751
complejos de niobio(IV), 656
complejos de niobio(V), 656
complejos de níquel(II), 632-3
racemización de, 776
reacción de intercambio de agua, 772
reacciones de sustitución de ligandos, 773
complejos de níquel, 185, 186, 564
enlace en, 557
formación de, 182(ER)
complejos de orbitales externos, 557(C)
complejos de orbitales internos, 557(C)
complejos de oro, 543(F)
complejos de oro(I), 694
complejos de oro(III), 690-1
complejos de osmio(II), 677-8
complejos de osmio(III), 676
complejos de osmio(IV), 675
complejos de osmio(V), 673-4
complejos de osmio(VI), 672
complejos de osmio(VII), 672
complejos de paladio
de valencia mixta, 684, 685
plano-cuadrados, 564
tetraédricos, 580(C)
complejos de paladio(II), complejos plano-cuadrados, 687-9
complejos de paladio(III), 685
complejos de paladio(IV), 684-5
complejos de pirazina, 679, 778
complejos de plata(I), 692-3
complejos de plata(II), 692
complejos de plata(III), 690
complejos de platino
isómeros geométricos, 549, 550(F)
plano-cuadrados, 550(F), 564
valencia mixta, 685-6
Véase también sal de Zeise
complejos de platino(II)
efecto *trans* en, 687, 768-9

factor de discriminación de la nucleofilia, 771(T)
influencia *trans* en, 688(C)
isómeros geométricos, 687
plano-cuadrados, 687-9
reacciones de sustitución, 766
reacciones, 725, 727
complejos de platino(III), 685-6
complejos de platino(IV), 684-5
complejos de renio(III), 670
complejos de renio(IV), 669
complejos de renio(V), 668
complejos de renio(VI), 668
complejos de renio(VII), 668
complejos de renio, 545(F)
complejos de rodio(I), 683
complejos de rodio(II), 682-3
complejos de rodio(III), 681-2
complejos de rodio, 544(F)
complejos de rutenio de valencia mixta, 676, 678-9
complejos de rutenio(II), 677-8
reacción de esfera externa, 781-2(ER)
complejos de rutenio(III), 676
complejos de rutenio(IV), 675
complejos de rutenio(V), 673-4
complejos de rutenio(VI), 672
complejos de samario(III), 751
complejos de tántalo, 546(F)
complejos de tántalo(IV), 656
complejos de tántalo(V), 656
complejos de tecnecio(III), 670
complejos de tecnecio(IV), 669
complejos de tecnecio(V), 668
complejos de tecnecio(VI), 668, 669
complejos de tecnecio(VII), 668
complejos de titanio, 601
complejos de torio(IV), 756-7
complejos de transferencia de carga, 475
con bromo, 475-6
con fullerenos, 352
con halógenos, 475-7
con yodo, 475, 476, 477
grupo 16, 531
grupo 17, 475-7
complejos de vanadio, 605
complejos de vanadio(II), 605
reacción de intercambio de agua, 772
complejos de vanadio(III), 605
complejos de veinte electrones, 731
complejos de wolframio(III), 664
complejos de wolframio(IV), 663
complejos de wolframio(V), 662-3
complejos de wolframio(VI), 662
complejos de zinc(II), 544(F), 641
complejos de β-dicetonato, 750, 751(C)
complejos dodecaédricos
Co(II), 628, 630
Cr(V), 608
Mo(IV), 663
Nb(IV) y Nb(V), 656
Th(IV), 756
Ti(IV), 599
W(IV), 663
Zn(II), 641
Zr(IV), 652
complejos éter corona con litio, 268
complejos fosfino de oro(III), 691
complejos halo de cadmio(II), 695
complejos halo de cobre(II), 636
complejos halo de renio(V), 668
complejos halo de renio(VI), 668
complejos halo de tecnecio(V), 668
complejos halo de wolframio(IV), 663
complejos hexaamino, reducción de, 202
complejos hidruro carbonilo, preparación de, 702, 723
complejos hidruro de renio, 254, 254(F)
complejos hidruro de renio(VII), 668
complejos hidruro de tecnecio, 254, 668
complejos hidruro, metal *d*, 254, 668, 707
complejos iónicos, 557(C)
complejos macrocíclicos, 186
complejos medio-sándwich, 735, 761
complejos nitrosilo, 412, 570, 771(C)
complejos nitrosilo de rutenio, 677
complejos octaédricos
As(V), 409
Cd(II), 695
Co(II) y Co(III), 625(C), 626, 628
Cr(III), 557, 608
Cu(II), 637
distorsión de, 545, 561-2
energía de estabilización del campo cristalino, 560-1, 561(T)
Fe(II) y Fe(III), 254, 557, 620, 621, 623-4, 624
Hg(II), 696
hidrólisis catalizada por base, 774-6
Ir(IV), 680
isomerización en, 775(F), 776
lantánido, 751
mecanismos disociativos, 772
Mg(II), 283
Mn(II) y Mn(III), 615, 616
Mo(IV) y Mo(V), 662, 663
modelo de Kepert, 542
Nb(V), 656
Ni(II), 557, 631, 632
Os(II), 254
osmio, 673, 673-4, 675
Pd(IV), 684
Pt(IV), 254, 684, 685
racemización de, 776-7
reacciones de sustitución, 769-77
relación con complejos plano-cuadrados, 562, 563(F)
renio, 668, 669, 670
rutenio, 254, 673, 673-4, 675
Sc(III), 598
Ta(IV), 656
tecnecio, 668, 669, 670
teoría de orbitales moleculares para, 564-70
Ti(III), 601
U(VI), 758
V(III), 605
W(IV) y W(V), 662, 663
Y(III), 651
Zn(II), 641
Zr(IV), 652
complejos organolantánidos, 751-5
usos, 752(C)
complejos organometálicos de torio, 759-61
complejos organometálicos de uranio, 759-61
complejos oxalato, 323, 324(F), 681
complejos oxalato de rodio(III), racemización de, 777
complejos oxiacetilacetonato de vanadio(IV), 604
complejos oxo de circonio(IV), 652
complejos oxo de hafnio(IV), 652
complejos oxo de tecnecio(V), 668
complejos peroxo, 444-5
metales del bloque *d*, 444(F), 601, 606-7, 608, 626-7, 662
síntesis de, 720
complejos peroxo de cobalto, 626-7
complejos peroxo de cromo, 606-7, 608
complejos peroxo de molibdeno, 444(F), 662
complejos peroxo de titanio, 601
complejos peroxo de vanadio, 444(F)
complejos peroxo de wolframio(VI), 662
complejos que contienen 4,4′-bipirazina, 778, 779, 780(T)
complejos quirales, 549-52, 552
nomencalatura, 551(C)
complejos sándwich, 268, 507, 509(F), 730, 755, 761
Véase también ferroceno; metalocenos
complejos superoxo, 627
complejos superoxo de cobalto, 627
complejos trisoxalato, racemización de, 777
complejos tris-quelato, 549
complejos y moléculas antiprismático-cuadrados, 45(F), 46(T)
compuestos de metales del bloque *d*, 546, 547(F)
haluros metálicos, 478
Hf(V), 656
Hg(II), 696
hibridación de orbitales para, 556(T)
iones de Zintl, 359(F)
iones fluoruro de teluro, 452
iones interhalógeno, 481(T)
isómeros geométricos, 49
Mn(II), 617
Mo(IV), 663
Nb(IV), 656
Ta(V), 656
Th(IV), 756
W(IV), 663
Zr(IV), 652
complejos y moléculas bipiramidal-pentagonales
Co(II), 628, 629
compuestos de metales del bloque *d*, 546, 546(F), 667
compuestos de uranilo, 757
compuestos interhalógeno, 479, 481(T)
Hf(IV), 652
hibridación de orbitales para, 556(T)
iones fluoruro de teluro, 452
isómeros geométricos, 49
Mo(II), 665
Nb(V), 656
Re(V), 668
Ru(IV), 675
Sc(III), 598
U(VI), 758
V(III), 605
Y(III), 651

Zn(II), 641
Zr(IV), 652, 653(F)
complejos y moléculas bipiramidal-trigonales, 45(F), 46, 46(T), 47, 544, 712
Cd(II), 695
Co(II), 628
compuestos organometálicos del grupo 14, 519-20(ER)
compuestos organometálicos del grupo 15, 528
Cu(II), 636, 637
haluros del grupo 15, 87-8(ER), 409, 410
haluros y oxohaluros de azufre, 449
Hg(II), 696
hibridación de orbitales para, 104, 556(T)
hidruros de organosilicio, 519-20(ER)
interconversión dinámica de, 73, 73(F)
isómeros geométricos, 49, 549
Mn(II), 616
modelo de Kepert, 542
Ni(II), 631
Ta(V), 656
Y(III), 651
complejos y moléculas piramidales de base cuadrada, 45(F)
Co(I), 254, 254(F)
Co(II), 628, 629
compuestos de metales del grupo *d*, 544, 712
compuestos interhalógeno, 479, 481(T)
compuestos organometálicos del grupo 15, 528
Cu(II), 636, 637
haluros de bismuto, 411
haluros del grupo 13, 311, 311(F)
Hf(IV), 652
Hg(II), 696
hibridación de orbitales para, 104, 556(T)
Ir(I), 254
isómeros geométricos, 549
Nb(V), 656
Ni(II), 631
Os(VI), 673
óxidos del grupo 14, 376, 376(F)
oxoácidos del grupo 17, 487
renio, 668
Ru(II) y Ru(VI), 673, 678
tecnecio, 668
Ti(IV), 601
V(IV), 604, 605
Zn(II), 641
Zr(IV), 652
complejos y moléculas plano-cuadrados, 45(F)
Ag(II), 692
Au(III), 690
Co(II), 628, 629
compuestos de metales del bloque *d*, 543-4, 712
compuestos organometálicos del bloque *d*, 725
Cu(II), 636, 637
diagrama de desdoblamiento del campo cristalino para, 563(F), 564(ER)
espectroscopía IR, 549, 550(F)
espectroscopía RMN, 550(C)
hibridación de orbitales para, 104, 105, 556(T)
influencia *trans* en, 688(C)
iones interhalógeno, 481(T)
isómeros geométricos, 48, 549, 550(F)
Mn(II), 616
modelo de Kepert no aplicable, 542
modos vibracionales, 93, 94(F), 550(F)
Ni(II), 557, 564, 564(ER), 631, 633
Pd(II), 254, 564, 687-9
propiedades magnéticas, 549
Pt(II), 254, 549, 550(F), 564, 687-9
relación con complejos octaédricos, 562, 563(F)
Ru(IV), 675
sustitución en, 766-9
tetrafluoruro de xenón, 496(T)
complejos y moléculas plano-trigonales, 45(F), 46(T)
Ag(I), 693
Co(II), 628
compuestos de metales del bloque *d*, 543
Cu(I), 638
elementos de simetría en, 80, 84(ER)
haluros de boro, 307
Hg(II), 696
hibridación de orbitales para, 102, 103(F), 104, 106, 106-7(ER), 308(F), 556(T)
interacciones de orbitales en, 113-15, 120, 121(F)
ion nitrato, 417, 418(F)
modelo de Kepert, 542
modos vibracionales, 92-3, 93(F)
complejos y moléculas tetraédricos, 45(F), 46(T), 87(F)
Ag(I) y Au(I), 692-3
Cd(II), 695
Co(II), 628
compuestos de metales del bloque *d*, 542, 598-9, 612, 613, 668, 712
compuestos del grupo 14, 363, 369
compuestos organometálicos del grupo 15, 528
Cu(I), 638, 639
Cu(II) (estructura aplanada), 636, 637, 737(F)
diagrama de desdoblamiento del campo cristalino para, 564(ER)
Fe(II), 624
Hf(IV), 652
Hg(II), 696
hibridación de orbitales para, 103, 103(ER), 308(F), 556(T)
interacciones de orbitales en, 115-16
Mn(II), 616
modos vibracionales, 93, 94(F)
Ni(II), 254, 557, 564, 564(ER), 631, 633
Os(VI), 672, 673
propiedades magnéticas, 549
Ru(VII) (estructura aplanada), 672
Zn(II), 641
Zr(IV), 652
complejos/compuestos de valencia mixta
complejos de paladio, 684, 685
complejos de platino, 685-6
complejos de rutenio, 676, 678-9
compuestos de oro, 691
óxido de cobalto(III/II), 624
óxido de uranio, 757
complementos de alimentación animal, 470(C), 596
complementos de hierro, 623(C)
componentes de dentífricos, 285
componentes de fuegos artificiales, 277, 278, 296, 389, 486
componentes del cemento, 316-17, 370, 371
compuesto binario, significado del término, 236
compuesto de Vaska, 684, 724
reacciones, 724, 725
compuestos antiaromáticos, 737
compuestos antiferromagnéticos, 584, 605, 615, 631
compuestos aromáticos
alquilación de, 807
producción a partir de alcanos, 807
compuestos boro-fósforo, 321
compuestos ciano, compuestos de metales del bloque *d*, 624
compuestos ciano de oro(I), 694
compuestos ciano de plata(I), 694
compuestos cluster
carbaboranos, 332-3
clasificación, 326
compuestos organometálicos del bloque *d*, 713, 716-19, 799
haluros de boro, 308-9, 334
haluros de Nb y Ta, 658
haluros de Zr, 653-4
hidruros de boro, 326-34
significado del término, 326
compuestos cluster aluminio-nitrógeno, 321-2
estructuras, 322(F)
compuestos cluster de borano, 326-34
distancias de enlace, 327
enlace en, 327-30
enfoque OM, 328, 329(C)
estructuras, 326(F), 330(F)
reglas de Wade para la predicción, 328-30
nomenclatura, 328(C)
reacciones, 330-2
compuestos cluster deficientes en electrones, de boro, 293, 326-34
compuestos cluster talio-nitrógeno, 322
compuestos de azufre-nitrógeno, 462-4
reacciones, 462-4, 463(F)
compuestos de cicloorganosilicio, 519
compuestos de cobre(I), 637-8
compuestos de cobre(II), 635-7
compuestos de cobre(III), 634-5
compuestos de cobre(IV), 635
compuestos de diazonio, 416
compuestos de grafito y potasio, 347
compuestos de intercalación, 263, 345, 347-8
compuestos de mercurio(I), 696-7
compuestos de níquel(I), 634
compuestos de níquel(II), 631-2
compuestos de níquel(III), 631
compuestos de níquel(IV), 630-1
compuestos de nitrógeno-azufre, 462-4
compuestos de nitrógeno-selenio, 464
compuestos de oro de valencia mixta, 691
compuestos de plutonio, 758-9
compuestos de radón, 492, 501
compuestos de selenio-nitrógeno, 464
compuestos de uranio, 757-8
compuestos deficientes en electrones, 124, 326
compuestos deuterados, 237-8

compuestos eflorescentes, 617
compuestos ferrimagnéticos, 615, 619
compuestos hospedador-huésped, 355(C), 477
compuestos imido de renio, 668
compuestos imido de tecnecio, 668
compuestos insaturados, hidrogenación de, 239, 244
compuestos interhalógeno, 479-82
  enlace en iones, 482
  estructuras, 479, 481-2, 481(T)
  propiedades físicas, 480(T)
compuestos intermetálicos, 140-1
compuestos jaula de galio, 322
compuestos lamelares, 345
compuestos moderadamente solubles
  compuestos del grupo 14, 174(T), 364, 365, 378, 378(ER), 381
  compuestos del grupo 2, 174(T), 282, 286
  determinación de la solubilidad, 65
  haluros de metales del bloque *d*, 638, 692
  solubilidad en agua, 174, 174(T), 175(ER)
  sulfuros, 174(T), 378, 378(ER), 445
compuestos no estequiométricos, 814, 815, 816
compuestos orgánicos clorados, 471
compuestos organoaluminio, 511-14
compuestos organoantimonio, 527-30
compuestos organoarsénico, 527-30
compuestos organobario, 510
compuestos organoberilio, 507, 509(F)
compuestos organobismuto, 527-30
compuestos organocalcio, 510
compuestos organoestaño, 521-4, 523-4(ER)
  usos, 518, 521(C)
compuestos organoestroncio, 510, 510-11(ER)
compuestos organogalio, 514-18, 516(ER)
compuestos organogermanio, 520-1
compuestos organoindio, 514-18
compuestos organolitio, 505-7
compuestos organomagnesio, 509-10
compuestos organomercurio, transmetalación de, 509
compuestos organometálicos, 42, 338, 503-34, 700-40, 751-5, 759-61
  de actínidos, 759-61
  de elementos del bloque *p*, 511-32
  de elementos del bloque *s*, 504-11
  de elementos del grupo 1, 504-7
  de elementos del grupo 13, 259, 511-18
  de elementos del grupo 14, 344(C), 376-7, 476, 518-27
  de elementos del grupo 15, 476-7, 527-30
  de elementos del grupo 16, 530-2
  de elementos del grupo 2, 507, 509-11
  de lantánidos, 751-5
  de metales del bloque *d*, 700-40
  efecto de sustituyentes voluminosos en la estabilidad, 343, 519, 521, 523
  nomenclatura η, 503(C)
  reacciones, 719-23
  significado del término, 503, 700
compuestos organometálicos de aluminio, 511-14
compuestos organometálicos de antimonio, 527-30
compuestos organometálicos de arsénico, 527-30
compuestos organometálicos de bario, 510
compuestos organometálicos de bismuto, 527-30
compuestos organometálicos de boro, 303(F), 321, 511
compuestos organometálicos de calcio, 510
compuestos organometálicos de cerio, 755
compuestos organometálicos de cobalto, 730
  Véase también carbonilos de cobalto; cobaltoceno
compuestos organometálicos de cromo, 730
  Véase también carbonilo de cromo; cromoceno
compuestos organometálicos de disprosio, 753, 754(F), 755
compuestos organometálicos de erbio, 753, 754(F), 755
compuestos organometálicos de escandio, 725
compuestos organometálicos de estaño, 521-4, 523-4(ER)
compuestos organometálicos de estroncio, 510, 510-11(ER)
compuestos organometálicos de europio, 755
compuestos organometálicos de galio, 514-18, 516(ER)
compuestos organometálicos de germanio, 520-1
compuestos organometálicos de hierro, 725, 736, 737
  Véase también ferroceno; carbonilos de hierro
compuestos organometálicos de holmio, 755
compuestos organometálicos de indio, 514-18
compuestos organometálicos de iridio, 683-4, 725
compuestos organometálicos de iterbio, 751, 753, 755
compuestos organometálicos de lantano, 755
compuestos organometálicos de lutecio, 751, 753, 755
compuestos organometálicos de magnesio, 509-10
compuestos organometálicos de manganeso, 725
  Véase también carbonilo de manganeso; manganoceno
compuestos organometálicos de molibdeno, 705(F), 725, 730, 735-6, 736(F)
  Véase también carbonilo de molibdeno
compuestos organometálicos de neodimio, 753, 755
compuestos organometálicos de níquel, 728(F)
  Véase también carbonilo de níquel; niqueloceno
compuestos organometálicos de osmio, 730
  Véase también carbonilos de osmio
compuestos organometálicos de platino, 688(C), 689, 727
compuestos organometálicos de plomo, 524-6
compuestos organometálicos de praseodimio, 753, 755
compuestos organometálicos de rutenio, 705(F), 730
  Véase también carbonilos de rutenio
compuestos organometálicos de samario, 753, 754(F), 755
compuestos organometálicos de selenio, 530-1
compuestos organometálicos de silicio, 376-7, 518-20
compuestos organometálicos de talio, 514-18
compuestos organometálicos de tántalo, 730
compuestos organometálicos de teluro, 530-1
compuestos organometálicos de terbio, 755
compuestos organometálicos de titanio, 542, 601, 724
compuestos organometálicos de tulio, 753, 755
compuestos organometálicos de vanadio *Véase* carbonilos de vanadio; vanadoceno
compuestos organometálicos de wolframio, 545(F), 725, 736-7
  Véase también carbonilo de wolframio
compuestos organometálicos del bloque *d*, 700-40
  recuento total de electrones de valencia, 716-19
compuestos organoplomo, 259, 344(C), 474(C), 524-6
compuestos organoselenio, 530-1
compuestos organosilicio, 376-7, 518-20
compuestos organotalio, 514-18
compuestos organoteluro, 530-1
compuestos pentafenilo, de elementos del grupo 15, 528
compuestos químicos fotográficos, 399, 461, 471, 648, 693(C)
compuestos termocrómicos, 529, 604
compuestos trialquilaluminio, 512-13, 512(C)
concentración, notación, 162(N), 766(N), 771(C)
concepto de hueco positivo, 571, 574, 574(C)
condiciones de contorno, para una partícula en una caja, 8(C)
conductividad eléctrica, 141
  en sólidos iónicos, 815-17
  variación con la temperatura, 141
conductor de iones sodio, 815
conductores de iones rápidos, 692, 815
conductores superiónicos de sodio, 816
configuración electrónica
  dada para elementos (estado fundamental), 18(T), 880-2
  de gas noble, 21-2(ER), 24
  diagrama esquemático, 22, 22(F)
  Véase también configuración electrónica en el estado fundamental
configuración electrónica en el estado fundamental, 16-17, 17, 21
  dada para los elementos, 18(T), 880-2
  determinación de, 17, 21-2(ER)
  elementos del bloque *p*, 18(T), 297(T), 342(T), 389(T), 435(T), 472(T), 495(T), 880, 881
  elementos del bloque *s*, 18(T), 260(T), 278(T), 880, 881
  metales del bloque *d*, 18(T), 536, 597(T), 650(T), 880, 881
  metales del bloque *f*, 18(T), 742(T), 881, 882
  notación, 16, 17, 30, 31
  Véase también principio *aufbau*
conformaciones s-*cis*/s-*trans* (de dobles enlaces conjugados), 519
congelación (térmica), cambios de fase estudiados por, 136
conjunto básico de orbitales, 32
  átomo de carbono, 115(F)

conjunto de ejes cartesianos, tetraedro descrito por, 103(F)
Consejo europeo de la industria química (CEFIC), programa *Sustech*, 228(C)
conservación del número de masa (en reacciones nucleares), 57, 59
conservantes de alimentos, 457, 459(C)
conservantes de la madera, 386(C), 518, 521(C), 607, 640
consideraciones de enlace, 26-36, 100-27
  compuestos organometálicos del grupo 15, 527
  elementos del grupo 13, 297
  elementos del grupo 14, 343-4
  elementos del grupo 15, 390-1
  elementos del grupo 16, 436-7
  elementos del grupo 17, 471-3
  iones interhalógeno, 482
constante de acoplamiento (RMN), 67(C), 69
  en espectroscopía ^{31}P-RMN, 70, 71
constante de apantallamiento, determinación de, 19(C)
constante de autoionización
  agua, 163, 218(T)
  amoniaco, 218(T)
constante de estabilidad global de un complejo de coordinación, 181
constante de Faraday, 175, 194
constante de Planck, 4,5
constante de Rydberg, 4
constante de velocidad de primer orden, 56
constante dieléctrica, 214-15
  dada para diferentes disolventes, 215(T)
  para el agua, 176, 215(T)
constante/producto de solubilidad
  disolución de sales iónicas, 175
  sales moderadamente solubles, 174, 174(T), 175(ER)
constantes de disociación de ácido, 164(C), 166
  ácido acético, 166
  ácido oxálico, 166
  haluros de hidrógeno, 167, 477
  iones hexaacuo comparados con ácidos, 171
  oxoácidos, 167
    grupo 15, 415, 420(T)
    grupo 16, 458(T), 462
    grupo 17, 485
constantes de disociación de bases, 164(C)
constantes de equilibrio
  disoluciones acuosas, 164(C), 165(ER)
  relación con el cambio de energía de Gibbs, 169, 175-6
  relación con el cambio de energía de Gibbs estándar, 194
constantes de estabilidad
  complejos de coordinación, 180-6, 587-8
    determinación de, 182
  por etapas, 181, 588
    tendencias en, 182
constantes de Madelung, 153, 154, 158
  dadas para diferentes tipos de red, 154(T)
  para espinelas, 587
contaminación
  con cianuro, 647(C)
  con Cu, 595(C)
  con emisiones de NO_x, 414(C)
  con emisiones de SO_2, 454(C)
  con fertilizantes fosfato, 421(C)
  con nitratos/nitritos, 417(C)
  control, 228(C), 240(C), 266(C), 278(C), 521(C)
contaminantes troposféricos, 414(C)
contracción de los lantánidos, 137, 536, 649, 743
conversión octaédrica-bipiramidal pentagonal, cambios en EECC, 772(T)
conversión octaédrica-piramidal de base cuadrada, cambios en EECC, 772(T)
convertidores catalíticos, 646(C), 647, 802, 805-6
  de automóviles, 646(C), 647, 802, 805-6
  limitaciones de temperatura, 806
  óxido de cerio en, 747(C), 806
  reacciones en, 806
  zeolitas en, 806
coordenadas polares, 7(F)
coordinación tres
  compuestos y complejos de metales del bloque *d*, 543, 543(F), 638, 641, 651
  forma, 45(F), 46(T), 541(T)
  Véase también molécula en forma de T; .trigonal plana; .piramidal trigonal
corchetes, significado de su uso, 162(N), 766(N), 771(C)
corindón, 296, 316
correspondencia de energía de orbitales del grupo ligando, 126-7
correspondencia de simetría de orbitales del grupo ligando, 125-6
corrosión del hierro, 201(C), 617
craqueo catalítico de destilados del petróleo, 801(T), 807
crecimiento epitaxial de cristales, 823
criolita, 293, 310, 470
criptandos, 186, 220, 269-70
  usos, 269, 270, 288
criptando-222, 269, 269(F)
  complejos con metales del grupo 1, 269-70, 269(F)
  complejos con metales del grupo 16, 447
  complejos con metales del grupo 2, 288
  en fulleruros, 270(C), 353
  en iones de Zintl, 220, 358, 359(F)
criptatos, 269-71
criptón
  abundancia, 493, 493(F)
  abundancia de isótopos, 875
  configuración electrónica en el estado fundamental, 17, 18(T), 21-2(ER), 495(T), 881
  extracción de, 493
  propiedades físicas, 24(F), 135(T), 158(F), 495(T), 878, 881
  usos, 494
crisotilo, 371(C)
cristalización, disolvente de, 236
cristalización hidrotermal supercrítica, 232
cromato de plata(I), solubilidad en agua, 174(T)
cromato(VI) de sodio, 607
cromatografía de fluidos supercríticos (SFC), 231(C)
cromatografía, fases estacionarias, 296, 316, 341
cromita, 316(C), 594
cromo, 606-11
  abundancia, 594(F)
  abundancia de isótopos, 875
  configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 597(T), 880
  diagrama de Frost-Ebsworth, en disolución acuosa, 207, 207(F)
  diagrama de potencial para, 606(F)
  en aceros inoxidables, 140(C)
  en sistemas biológicos, 830, 831(T)
  estados de oxidación, 540(T), 606
  fuentes, extracción y usos, 594
  metal 606
  propiedades físicas, 135(T), 597(T), 878, 880, 884, 885
  reciclado de, 594(C)
  reservas mundiales, 594(C)
cromo(II), ion hexaacuo, 538, 609
cromo(III), ion hexaacuo, 172, 608
  dímero, 173(F), 609(F)
cromoceno, 731
cuadrupletes, 572(C)
cuarzo, 339, 369
cubanos, 452
cúprico *Véase* cobre(II)
cuproso *Véase* cobre(I)
curie (unidad de radiactividad), 57
Curie, Marie, 57
curio, 62(T)
  bombardeo con núclidos pesados, 61
  configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 882
  estados de oxidación, 743(T)
  isótopo de vida más larga, 755(T)
  metal, 756
  propiedades físicas, 742(T), 882
  rango de número de masa, 875
  síntesis de, 748
Curl, Robert, 1
CVD (deposición química en fase vapor), 288, 402(C), 820-6
  carburo y nitruro de silicio, 822
  metalocenos del grupo 2, 510
  óxido de níquel(II), 631
  óxidos metálicos tipo perovsquita, 824-5
  películas de metales, 823-4
  películas de nitruro de boro α, 821-2
  recubrimientos cerámicos, 824
  semiconductores III-V, 822-3
  silicio de elevada pureza, 821
  superconductores de cuprato, 825-6
  técnica asistida por aerosol, 825
  técnica mejorada por plasma, 822

D

dadores de protones, 163, 217
  Véase también ácidos de Brønsted
darmstadtio, 61, 62(T)
datación por carbono radiactivo, 55, 64-5, 64-5(ER)
datación por flúor radiactivo, 474
de Broglie, Louis, 6
decaborano(14), producción de, 327
decafluoruro de diazufre, 448(T), 450

decolorante en polvo, 277, 485
Deep Space One (sonda espacial), 494(C)
defecto de masa, 53
defectos cristalinos, 158-9, 813-15
  efectos termodinámicos, 814-15
defectos de Frenkel, 158-9, 814
  observación experimental de, 159
defectos de red, 158-9, 813-15
defectos de Schottky, 158, 813-14
defectos en redes en estado sólido, 158-9, 813-15
defectos en superficies metálicas, 801, 801(F)
defectos extrínsecos, 813
defectos intrínsecos, 813
defectos puntuales, 158-9, 813-14
deficiencia de hierro (en el organismo), 595, 623(C)
definiciones IUPAC, moléculas quirales, 95(N)
deltaedro, 326
  conjunto precursor para las reglas de Wade, 330(F), 333-4
densidad de carga de iones, 172, 289
  relaciones diagonales, 289
denticidad de ligandos, 183
  dada para diferentes ligandos, 184(T)
deposición química en fase vapor, 288, 402(C), 820-6
  Véase también CVD
derivado de perileno, 311(C)
derivado de tetraselenafulvaleno, 530
derivado del benceno de Dewar, síntesis de, 737
derivados alcoxi dimolibdeno(III), 664
derivados alcoxi diwolframio(III), 664
derivados amido dimolibdeno(III), 664
derivados amido diwolframio(III), 664
derivados carbonilo de manganeso, reacciones, 720
derivados de borazina de Dewar, 320
derivados de circonoceno, usos, 734(C)
desastre de Chernobyl, 60(C)
descarbonilación, 721
desferricromo, 834, 835(F)
desferrioxamina, 834, 835(F)
desinfectantes, 470(C), 471, 485
desintegración radiactiva, cinética, 56-7, 56(ER)
desnitrificación, 417(C)
desorción de productos de superficies de catalizador, 799
desorden cristalográfico, 348, 406(C), 425, 507
desorden en estructuras cristalinas, 348, 406(C), 425, 507
desoxihemeritrina, 842, 842(F)
desoxihemocianina, 839, 841(F)
desplazamiento isomérico (en espectroscopía Mössbauer), 75
desplazamiento paramagnético (RMN), 69, 69(C)
desplazamiento químico (en espectroscopía de RMN), 66(C), 68-9
desproporcionación, 157-8, 203
  de Au(I), 692
  de compuestos de Mn, 613, 615
  de Cu(I), 203, 203(ER), 634, 638
  de haluros de Hf y Zr, 653
  de Hg(I), 696-7
  de PtF_5, 684
  en diagramas de Frost-Ebsworth, 207
  entalpía estándar de, 158
  especies estabilizadoras frente a, 202
destilación
  ácido nítrico, 416
  agua, 443(C)
  Véase también azeótropo
destilados del petróleo, craqueo catalítico de, 801(T), 807
detector de humo, 748(C)
detectores/sensores de gases, 341, 375(C), 600(C), 687(C), 820(T)
detergentes, 286, 370, 422
  en polvo, 286, 315, 373, 422
deterioro de los dientes, 423(C)
deuterio (D), 237
  en la fisión nuclear, 62
  fusión con tritio, 62
  propiedades, 237(T)
  reacciones de intercambio, 63
  separación electrolítica de, 65
diagrama de Eyring, 765, 766(F), 787(C)
diagrama de fases
  para hierro, 136(F)
  para metales polimórficos, 136
  zona del fluido supercrítico, 230(F)
diagramas de Ellingham, 210
diagramas de fases presión-temperatura, 136
diagramas de Frost-Ebsworth, 204-8, 206(F), 207(F)
  interpretación de, 206-8, 208(ER)
  limitaciones, 206
  para cromo en disolución acuosa, 207, 207(F)
  para fósforo en disolución acuosa, 207-8, 207(F), 208(ER)
  para manganeso en disolución acuosa, 205-6, 206-7, 206(F)
  para nitrógeno en disolución acuosa, 207-8, 207(F), 399(ER)
  relación con los diagramas de potencial, 205-6
diagramas de interacción de orbitales *Véase* diagramas de orbitales moleculares
diagramas de Latimer, 204
  relación con los diagramas de Frost-Ebsworth, 205-6
  Véase también diagramas de potencial
diagramas de orbitales moleculares
  complejos ciclopentadienilo, 508(C)
  diagramas parciales, 119, 120(F), 121(F), 124(F), 125(F), 127(F), 566(F), 568(F)
  especies poliatómicas, 107
  iones haluro del grupo 16, 453(F)
  para complejos metálicos del bloque
    enlace π, 566-7, 568(F)
    solo enlace σ, 565-6, 566(F)
  para moléculas diatómicas, 31(F), 32(F), 34(F), 42(F), 44(F), 142(F)
  para moléculas poliatómicas, 113(F), 114(F), 120(F), 121(F), 125(F), 127(F), 329(C), 453(F)
  para moléculas triatómicas, 108(F), 111(F)
diagramas de Orgel, 575, 575(F), 576(F)
diagramas de potencial, 203-5, 205(ER)
  americio, 758(F)
  azufre, 464(F)
  bromo, 488(F)
  cloro, 488(F)
  cromo, 606(F)
  hierro, 205(ER)
  indio en disolución ácida, 323(ER)
  limitaciones, 204
  manganeso, 204(F)
  mercurio, 696
  neptunio, 758(F)
  nitrógeno, 399(F), 399(ER)
  plutonio, 758(F)
  relación con los diagramas de Frost-Ebsworth, 205-6
  renio, 667(F)
  selenio, 464(F)
  tecnecio, 667(F)
  teluro, 464(F)
  uranio, 758(F)
  vanadio, 604(F)
  yodo, 488(F)
diagramas de puntos y cruces, 26
diagramas de Tanabe-Sugano, 577
  aplicaciones, 577(ER)
  para configuración d^2 en campo octaédrico, 577(F)
dialanos, 513
dialquilselenio, 530-1
diamante
  como piedra preciosa, 346(C)
  estructura, 131, 150(F), 345
  producción de, 339, 346(C)
  propiedades, 345, 346(C)
  usos, 339, 346(C)
diamantes artificiales, 345, 346(C), 347(C), 652
diamantes y piedras preciosas sintéticos, 345, 346(C); 347(C), 645, 652
  producción en diferentes países, 347(C)
  usos, 346(C)
diarilplumbilenos, 525-6
diaspora (mineral), 316
diasterómeros, 551(C)
diberilio, enlace en, 31-2, 32(F), 35(T)
diborano(6), 253, 301
  comparado con digaliano, 303
  enlace en, 124-7
  espectros de RMN, 301-2(ER)
  estructura, 125(F), 253, 301
  reacciones, 302-3, 303(F), 304, 327
dibromo, 475
  distancias inter e intramoleculares, 475(F)
  en clatratos, 477
  extracción de, 471
dicloro, 475
  como blanqueador, 471
  distancias inter e intramoleculares, 475(F)
  en clatratos, 477
  en disolución acuosa, 488
  fabricación de, 471
  preparación de, 475
  producción de, 258, 266(C)
  usos, 266(C), 471
dicloruro de berilio, 280-1
  como ácido de Lewis, 281-2(ER)
  enlace en, 101-2, 101(F), 280-1, 281(F)
  estructura en estado sólido, 281(F)

forma molecular, 43
dicloruro de diazufre, 450-1
dicloruro de paladio, usos, 687(C)
dicromato(VI) de potasio, 607
dicromato(VI) de sodio, 607
dienos conjugados, reacción característica, 728
dientes
componentes, 423(C)
datación de, 474
diflúor, 474-5
como oxidante, 195
enlace en, 28-9, 32-3, 35(T)
estructuras de red en estado sólido, 134
fabricación de, 470-1
producción de, 277
reacciones, 474-5
síntesis de, 474
difluoruro de berilio, 280
difluoruro de criptón, 492, 501
estructura en estado sólido, 497(F)
difluoruro de cromo, termoquímica, 478-9(ER)
difluoruro de diazufre, 448(T), 449
difluoruro de dinitrógeno, 405
asignación de grupo puntual, 87(ER)
estructura, 82(F)
isómeros geométricos, 49, 405
propiedades de simetría, 83(ER)
reacciones, 405
difluoruro de dioxígeno, 448, 448(T)
reacciones, 438, 448
difluoruro de oxígeno, 448, 448(T)
difluoruro de plata, 691-2
difluoruro de xenón
enlace en, 123-4, 125(F), 482, 497
forma molecular, 46(ER), 496(T)
producción de, 496
propiedades físicas, 496(T)
reacciones, 481, 497
red en estado sólido, 497(F)
difosfano, 398
difracción de electrones, fundamentos, 6, 7(C)
difracción de neutrones
hidruros metálicos estudiados por, 703
redes iónicas estudiadas por, 146
y momento magnético, 585
difracción de rayos X
complejos hidruro, 703
desórdenes, 406
isómeros distinguidos utilizando, 549
radio iónico determinado por, 144
redes iónicas estudiadas por, 146, 146-7(C)
superficies estudiadas por, 800(C)
técnicas de difracción de polvo, 146(C)
digaliano, 253, 302, 303
comparado con diborano, 303
estructura, 82(F)
preparación de, 303
reacciones, 303-4, 303(F)
digermenos, 520-1
diglime, 302
dihaluros de cadmio, 695
dihaluros de cobalto, 624, 627
dihaluros de cobre, 635
dihaluros de cromo, 609
dihaluros de hierro, 622
dihaluros de manganeso, 616
dihaluros de mercurio, 695-6
solubilidad en agua, 696(F)
dihaluros de molibdeno, 665
dihaluros de níquel, 631
dihaluros de paladio, 686
dihaluros de platino, 686
dihaluros de plomo, 365
dihaluros de titanio, 601
dihaluros de vanadio, 605
dihaluros de wolframio, 665
dihaluros, metal, 478
dihelio, enlace en, 31, 32(F)
dihidrógeno, 238-44
absorción por metales y aleaciones, 255, 647, 749
almacenamiento de, 240-1(C), 251
como combustible, 239, 240-1(C), 242
complejos de metales del bloque *d*, 254, 668, 707
enlace en
enfoque de enlace de valencia, 27-8
enfoque de orbitales moleculares, 29-30, 31(F)
estructura de red en estado sólido, 134
fuentes, 238
líquido, almacenamiento de, 240(C)
producción industrial de, 239
propiedades físicas, 238, 242(T)
reacción con dinitrógeno, 243, 395-6, 396(ER), 804-5
reactividad, 242-4
síntesis de, 238
usos, 238-42
dilitio, enlace en, 31, 35(T)
dilución infinita, 165
dimorfita, 428
dinamita, 392
dinitrógeno, 392
complejos de metales del bloque *d*, 400(F), 706
en complejos de metales del bloque *d*, 392
enlace en, 28-9, 35(ER)
reacción con dihidrógeno, 243, 395-6, 396(ER), 804-5
reacciones con, carburo de calcio, 357, 392
separación industrial de, 392
dinitruro de diazufre, 464
diópsido, 371
dióxido de azufre, 453-5
como bactericida, 459(C)
contaminación por, 454(C)
emisiones, 278(C), 454(C), 456(C)
fabricación de, 453
líquido, como disolvente, 217-18, 441, 454
modos vibracionales, 92(F)
propiedades físicas, 218(F), 218(T), 454(T)
reacciones, 454-5, 805
dióxido de carbono
como gas invernadero, 367(C), 456(C)
comparado con dióxido de silicio, 366
disolución en agua, 367-8
en la atmósfera, 339
enlace en, 119, 120(F)
estructura, 82(F)
modos vibracionales, 91(F)
propiedades físicas, 366(T)
reacciones, 368
sólido, 366
supercrítico ($scCO_2$), 218, 230, 231-2(C), 232, 340(C), 367
aplicaciones, 231-2(C), 232
propiedades físicas, 232(T)
dióxido de cloro, 484
usos, 471, 471(F), 484
dióxido de estaño, 341
dióxido de nitrógeno, 414-15
equilibrio con tetraóxido de dinitrógeno, 414
estructura, 414(F)
propiedades físicas, 412(T)
dióxido de silicio
comparado con dióxido de carbono, 366
polimorfos, 150, 369(F)
reacciones, 363, 821
usos, 340
Véase también β-cristobalita
dióxido de titanio
fabricación de
por el proceso cloruro, 593, 600(C)
por el proceso sulfato, 600(C)
forma no estequiométrica, 814
fuentes, 151, 593
usos, 341(C), 600(C), 820
Véase también rutilo
dioxigenasas, 843
dioxígeno, 437-8
como oxidante, 198
enlace en, 28-9, 33, 35(T)
estado fundamental triplete, 438
estado singlete, 438
producción de, 437
singlete, 438
diseleniuros, 531
disilil éter, 356
disilil sulfuro, 356
disociación de ácidos por etapas, 164(C), 166
disolución de Fehling, 596, 638
disolución sólida, 139
disolución, procesos de intercambio, 73
disoluciones acuosas, 162-91
constantes de disociación, 164(C)
definiciones, 165-6
unidades, 165-6
disoluciones saturadas, 174
disolventes
apróticos, 214, 224-7
de cristalización, 236
de coordinación, 214
deuterados, 66(C), 237
ecuación de velocidad de sustitución afectada por, 767
en espectroscopía RMN, 66(C)
no acuosos, 214-35
no acuosos autoionizados, 217-18
ácidos y bases en, 217
para limpieza, 231(C)
próticos, 214, 221-4
verdes, 229, 230
dispersión Raman, 91(C)
dispersión Rayleigh, 91(C)
disposición cúbica de átomos
en complejos actínidos, 546, 756

en tetracloruros de Se y Te, 452(F)
relación con disposición antiprismática cuadrada, 546
dispositivos electroópticos, 296, 514(C), 820(T), 824(T)
dispositivos optoelectrónicos, 296, 514(C), 820(T), 824(T)
disprosio
abundancia de isótopos, 875
configuración electrónica en el estado fundamental 18(T), 742(T), 881
propiedades físicas, 742(T), 745(T), 881
distancia de enlace, 27
distancia internuclear, 27, 144, 237
distorsiones de Jahn-Teller, 545, 561-2, 563(F), 574
en compuestos de cobre, 574, 636, 637, 772
en compuestos de cromo, 609, 610, 772
en compuestos de manganeso, 614, 615
en compuestos de oro, 691
distribución de carga, principio de electroneutralidad de Pauling, 539
distribución de Fermi-Dirac, 142
disulfuro de carbono, 377-8
propiedades físicas, 377(T)
reacciones, 362, 377-8
disulfuro de hidrógeno, 446
disulfuro de silicio, 377(T), 378
ditionitos, 457
diyodo, 475
distancias inter e intramoleculares, 475(F)
en disolución acuosa, 488
extracción de, 471
dobles enlaces conjugados, conformaciones s-*cis*/s-*trans*, 519
dobletes, 572(C)
docosaedro, 334, 334(F)
dodecacarboniltrihierro, 710, 712, 712(F), 713
dodecaedro, 330(F), 547(T)
dolomita, 276
dopaje de semiconductores, 143-4, 821, 823
dopante (en semiconductores), 144
dualidad onda-partícula, 6
dubnio, 62(T)
duplicado de frecuencia (en láseres), 744(C)
dureza permanente, 286
dureza química, 187
dureza temporal del agua, 286

E

economía del hidrógeno, 238
ECS (electrodo de calomelanos saturado), 200(C)
ecuación de Arrhenius, 57, 787(C)
ecuación de Born-Landé, 154, 158
aplicaciones, 472-3(ER)
cálculos, 154(ER)
mejoras, 155
ecuación de Born-Mayer, 155
ecuación de Braga, 147(C)
ecuación de Kapustinskii, 158, 285(ER)
ecuación de Kirchhoff, 23(C)
ecuación de Nernst, 194, 197, 198, 198(ER), 211
ecuación de ondas de Schrödinger, 6-9, 8(C)
soluciones para el átomo de hidrógeno, 11(T)
ecuación de van Vleck, 582
ecuación masa-energía de Einstein, 53
ecuaciones
de Broglie, 6
ecuación de Arrhenius, 57
ecuación de Born-Landé, 154
ecuación de Born-Mayer, 155
ecuación de Bragg, 147(C)
ecuación de Kapustinskii, 158, 285(ER)
ecuación de Kirchhoff, 23(C)
ecuación de Marcus-Hush, 781
ecuación de Nernst, 194, 197, 211
ecuación de van Vleck, 582
equivalencia masa-energía de Einstein, 53
estequiométricas, 764
ondas de Schrödinger, 6-9, 8(C)
EECC (energía de estabilización del campo cristalino)
cambio en la formación del estado de transición, 772, 772(T)
para complejos octaédricos, 560, 561(T)
EECL (energía de estabilización del campo ligando)
cambios en la oxidación de cromo y vanadio, 589
complejos de Co(III) frente a Co(II), 626
sistemas octaédricos comparados con tetraédricos, 586(F), 587
tendencias, 585-6
valores termoquímicos y espectroscópicos, 586
y estructuras de espinela, 587
efecto *cis*, 769
efecto del ion común, 178
efecto del par estereoquímicamente inerte, 48
efecto del par inerte
estereoquímico, 48
termodinámico, 279, 297, 298(C), 299(C), 322, 364, 517, 694
efecto diferenciador, disolventes no acuosos, 217
efecto estereoelectrónico, en trisililamina, 356
efecto isotópico cinético, 64, 237
efecto macrocíclico, 186
efecto Meissner, 817
efecto nefelauxético, 578, 578-9(ER)
efecto nivelador de disolventes no acuosos, 217, 219
efecto quelato, 185
efecto sinérgico, 701
efecto Szilard-Chalmers, 62
efecto termodinámico del par inerte 6*s*, 279, 297, 298(C), 299(C), 322, 364, 517, 694
efecto *trans*, 687, 768-9
comparado con influencia *trans*, 688(C)
cinético, 688(C), 768
estructural, 688(C)
efectos de apantallamiento, 17
efectos relativistas, 297, 298(C)
en derivados ciclopentadienilo de Th y U, 760
en metales del bloque *d*, 649, 689, 694
eflorescencia, significado del término, 617
Einstein, Albert, 6
einstenio, 62(C)
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 882
estados de oxidación, 743(T)
isótopo de vida más larga, 755(T)
propiedades físicas, 882
rango de número de masa, 875
síntesis de, 748
eje de rotación, 80, 83(ER)
eje de rotación impropio (S_n), 82, 83(F)
eje de simetría, rotación alrededor de, 80
electrochapado, 594, 596
electrodo cloruro de plata(I)/plata, 200(C)
electrodo de calomelanos estándar, 696
electrodo de calomelanos saturado (ECS), 200(C)
electrodo de hidrógeno estándar, 195, 200(C)
electrodos de referencia
electrodo cloruro de plata(I)/plata, 200(C)
electrodo de calomelanos estándar, 200(C), 696
electrodo de hidrógeno estándar, 195, 200(C)
ferroceno/ferrocenio, 731
par ferrocenio/ferroceno, 731
electrólisis
de alúmina fundida, 294
de disolución acuosa de NaCl, 266(C)
de haluros del grupo 2 fundidos, 276, 277
de KF y HF fundidos, 471
deuterio separado de hidrógeno, 65
en el proceso Downs, 192, 227, 258
en fluoruro de hidrógeno líquido, 222
electrón, 1-2
densidad de probabilidad, 11
energía de enlace de, 116(C)
nuclear, 55
Véase también partículas β
propiedades, 2(T), 5, 53, 176, 215
dualidad onda-partícula, 6
rayos X dispersados por, 146(C)
electronegatividad, 36-9
definición, 37
valores de Allred-Rochow, 38, 38(F)
valores de Mulliken, 37-8, 38(F)
valores de Pauling, 37, 38(F), 38(T)
dados para diferentes elementos, 879
electrones con espines apareados, 16, 28
electrones de valencia, 22
representación en estructuras de Lewis, 26
y principio isoelectrónico, 43
electrones internos, 22
electrón-voltio, 6, 23(N)
electruros, 270
elementos biológicos en cantidad, 830
elementos de los grupos principales, 21
elementos de simetría, 80, 84(ER)
nomenclatura, 80, 81, 82
razón para utilizar, 90
elementos de transición interna, 535, 741
Véase también metales del bloque *f*
elementos de transición, 21, 535
Véase también metales del bloque *d*
elementos del bloque *p*, 20, 20(F), 293-502
abundancia de isótopos, 875-6
compuestos organometálicos, 511-32
configuración electrónica en el estado

fundamental, 18(T), 297(T), 342(T), 389(T), 435(T), 472(T), 495(T), 880, 881, 882
hidruros, 246, 247(F), 253-5
óxidos, 173-4
propiedades físicas, 877-8, 879, 880, 881, 882, 883, 884
valores de electronegatividad (Pauling), 38(F), 38(T), 435(T), 472(T), 879
Véase también grupo 13... (*a*)... grupo 18
elementos del bloque *s*, 20, 20(F), 257-92
abundancia de isótopos, 875-6
complejos de coordinación, 268-71, 283
compuestos organometálicos, 504-11
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 260(T), 278(T), 880, 881, 882
disoluciones de metales en amoniaco líquido, 219-20
disoluciones en amoniaco líquido, 279
hidruros, 237, 251-3, 254
propiedades físicas, 877, 879, 880, 881, 882, 883, 884
valores de electronegatividad (Pauling), 38(T), 879
Véase también grupo 1; grupo 2
elementos metálicos, estructura en estado sólido, 131-6
elementos monotópicos, 2
elementos típicos, 21
elementos transuránidos, 58, 741-2
nomenclatura IUPAC, 62(T)
síntesis de, 61-2, 748
Véase también americio; berquelio; bohrio; californio; curio; darmstadtio; dubnio; einstenio; fermio; hassio; laurencio; meitnerio; mendelevio; neptunio; nobelio; plutonio; roentgenio; rutherfordio; seaborgio
elementos traza, 288, 595, 830
eliminación de hidrógeno β, 721
eliminación reductiva, 720
emisión estimulada (en láser), 744(C)
emisiones de escapes, 413, 414(C)
emisiones de NO_x, 413, 414(C)
efectos medioambientales, 414(C)
fuentes, 413, 414(C), 806(F)
Véase también óxidos de nitrógeno
emisiones de vehículos, 414(C), 646(C)
emisiones nucleares, 55
emisiones volcánicas, 456(C)
empaquetamiento compacto de esferas o átomos, 131-2
eficacia del empaquetamiento, 132, 134
huecos intersticiales en, 133-4, 139
enantiómeros, 95, 549, 551(C)
interconversión de, 776, 776(F)
energía de activación, 787(B)
energía de apareamiento de electrones, 560
energía de disociación de enlace, 28
cationes de gas noble, 492
enlace sencillo C—C, 343
enlace sencillo N—N, 391
enlace sencillo O—O, 391
halógenos diatómicos, 391, 472(F)
haluros de hidrógeno, 477(T)
energía de enlace
del electrón, 116(C)
nuclear, 53-5
por nucleón, 54-5
energía de estabilización del campo cristalino, complejos octaédricos, 560-1, 561(T)
energía de estabilización del campo ligando, tendencias, 585-6
energía de Gibbs de activación, 765, 787(C)
para catálisis, 787
para reacciones de autointercambio, 780-1
energía de Gibbs de formación estándar
iones acuosos, 175-7, 209, 209-10(ER)
monóxido de carbono, variación con la temperatura, 210(F)
óxidos metálicos, variación con la temperatura, 210, 210(F)
energía de Gibbs de hidratación estándar, 176-7
dada para diferentes iones, 177(T)
metales del grupo 1, 260(T)
energía de hidratación, 175
energía de intercambio, 24(C)
pérdida para complejos octaédricos, 560
energía de ionización, 23-4
dada para elementos, 24(F), 880-2
del hidrógeno, 6
escasez de datos para metales del bloque *d*, 689
ionizaciones sucesivas, 23
metales del bloque *d*, 24(F), 537, 690(T), 695(T), 880, 881
iones M^{2+} de la primera fila, 589(F)
primera, 23, 24(F)
segunda, 23
tendencias, 23, 24(F), 259, 279, 296-7, 342, 537, 689, 695
tercera, 23
unidades, 6, 23
Véase también en elementos individuales, propiedades físicas
y electronegatividad, 37
energía de los orbitales, especies hidrogenoides, 13
energía de red, 152
aplicaciones, 157-8
en el ciclo de Born-Haber, 155, 156(F), 156(ER)
estimación utilizando la ecuación de Kapustinskii, 158, 285(ER)
estimada por el modelo electrostático, 152-5
haluros del grupo 1, 264(T)
para dicloruros metálicos de la primera fila del bloque *d*, 586, 586(F)
tendencias, 299(C)
valores calculados frente a experimentales, 156-7
energía en el punto cero, 64, 155, 343
energía libre, *Véase también* energía de Gibbs
energía nuclear, 59(C), 60-1
como porcentaje de electricidad en diferentes países, 59(C)
energía permitida (en mecánica cuántica), 8(C)
energía potencial culombiana, 215
energía solar, 341(C)
enfermedad de Alzheimer, causas, 322
enfoque LGO (orbitales del grupo ligando) al enlace, 107-12
para complejos octaédricos de metales del bloque *d*, 567(C)
para moléculas triatómicas angulares, 109-12
para moléculas triatómicas lineales, 107-9
enlace covalente homonuclear, 27
enlace de hidrógeno, 244-50, 250(ER)
en $[H_5O_2]^+$, 236, 237(F), 247, 249(F)
en ácidos carboxílicos, 244-5, 248(C)
en compuestos de berilio, 287(F)
en compuestos del grupo 15, 394, 421
en disolventes no acuosos, 216, 218, 221
en el ácido fosfórico, 421
en el hielo, 163, 244
en estructuras en estado sólido, 247-50, 248(C)
en peróxido de hidrógeno, 442
en sales de oxoácidos del grupo 1, 266, 268(F)
en sistemas biológicos, 250, 252(F), 842-3
espectroscopía IR, 246-7
intermolecular, 162
por nitrógeno, 391, 394
enlace metálico, 131
enlace múltiple rutenio-rutenio, 679
enlace triple galio-galio, 516
enlace triple osmio-osmio, 676
enlace δ, 611
enlace π
en borazinas, 319
en complejos de carbonilos metálicos, 701, 701(F)
enfoque de orbitales moleculares, 119, 120(F)
para complejos octaédricos de metales del bloque *d*, 566-9
localizado, 107(ER)
por solapamiento *p*-
complejos de metales del bloque *d*, 768(F)
en compuestos del grupo 14, 343, 356, 366
por solapamiento *p-p*, 105, 107(ER)
en compuestos del grupo 14, 343, 344, 356, 366
en compuestos del grupo 15, 390
enlace σ, 100
en complejos carbonilo metálicos, 701, 701(F)
enlaces carbono-silicio, 344
enlaces coordinados, 26, 179
enlaces covalentes, 26
longitud, 27
términos de entalpía, 342(T), 389(T), 435(T)
enlaces de hidrógeno, 244-6
asimétricos, 244
significado del término, 244
simétricos, 245
enlaces dobles, e isómeros geométricos, 49
enlaces dobles germanio-germanio, 520-1
enlaces dobles silicio-silicio, 343, 519
enlaces germanio-carbono, 344
enlaces germanio-germanio, 344
enlaces iónicos, 26
enlaces localizados, 100, 116
enlace dos centros-dos electrones, 28
enlaces múltiples
en moléculas poliatómicas, enfoque de enlace de valencia, 105-7
Véase también enlaces múltiples metal-metal

enlaces múltiples metal-metal
  cromo, 610-11
  enlace, 610, 611(F)
  molibdeno, 664, 665-6
  osmio, 676
  renio, 670
  rutenio, 679
  wolframio, 664, 665
enlaces peptídicos, 831
  ensayo para, 637
  ruptura catalítica de, 856-7(F)
enlaces triples silicio-silicio, 343
  Véase enlaces múltiples metal-metal
enlaces σ localizados, 100, 102
enriquecimiento isotópico, 65, 68
ensayo de Marsh, 397(C)
ensayo del anillo marrón, 412, 771(C)
ensayo del biuret, 596, 637
ensayos a la llama, 261, 279
entalpía de activación, 765
entalpía de atomización estándar, 137
  dada para diferentes elementos, 135(T), 651(F), 884
  factores que afectan a, 137
  metales del bloque *d*, 651(F)
  tendencias, 137, 537(F), 651(F)
  Véase también en elementos individuales, propiedades físicas
entalpía de desproporcionación estándar, 158
entalpía de disociación
  en ciclos termoquímicos, 156(F)
  Véase también cambio de entalpía de atomización
entalpía de disolución estándar, 175-6
entalpía de formación estándar, 157
  haluros del grupo 1, 264(T)
  trifluoruro de talio, 298-9(ER)
entalpía de fusión estándar, metales del grupo 1, 137, 260(T)
entalpía de hidratación, 176-7
  dada para diferentes iones, 177(T)
  factores que afectan, 177
  iones M^{2+} de metales de la primera fila del bloque *d*, 586, 587(F)
  Véase también entalpía de hidratación estándar
entalpía de hidratación estándar, 176-7
  dada para diferentes iones, 177(T)
  Véase también en elementos individuales, propiedades físicas
entalpía de transferencia estándar (de iones del agua a un disolvente orgánico), 215-16
entalpías de disociación de enlace
  aditividad, 37(ER)
  dadas
    para diferentes moléculas diatómicas, 35(T)
    para metales del grupo 1, 260(T)
    para elementos del bloque *p*, 342(T), 389(T), 435(T)
  enlaces de hidrógeno, 244, 245(T)
  estimación a partir de valores de electronegatividad, 39(ER)
  moléculas diatómicas homonucleares, 35(T)
  relación con el cambio de entalpía de atomización, 37
entalpías de enlace
  elementos del grupo 14, 343(T)
  elementos del grupo 15, 390(T)
  elementos del grupo 16, 436(T)
  hidruros del grupo 15, 394(ER)
enterobactina, 834, 834(F)
  complejo de vanadio(IV), 834, 834(F)
  ligando modelo, 834
entropía de activación, 765
entropía de disolución estándar, 175-6
entropía de hidratación, 176-7
  estándar, 176-7
    dada para diferentes iones, 177(T)
    metales del grupo 1, 260(T)
envenenamiento de catalizadores, 789, 805
enzimas hidrogenasa, 624
enzimas que contienen zinc(II), 854-8
  inconvenientes, 859
  sustitución de ion zinc por ion cobalto, 859
enzimas, metales en, 595, 596, 614, 624, 831(T)
epoxidación de etileno, 801(T)
equipos RMI (resonancia magnética de imagen), 74(C), 493, 593, 646, 819
erbio
  abundancia de isótopos, 875
  configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 881
  propiedades físicas, 742(T), 745(T), 881
eritrosina B, 470(C)
erupción del Monte Santa Helena, 456(C)
ESCA (espectroscopía electrónica para el análisis químico), 800(C)
escala temporal espectroscópica, 72, 778(C)
escalón (en una superficie metálica), 801, 801(F)
escandio, 597-8
  abundancia, 594(F)
  abundancia de isótopos, 876
  configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 597(T), 880
  estado de oxidación, 540(T), 597
  fuentes, extracción y usos, 371, 593
  metal, 597-8
  polimorfismo, 136
  propiedades físicas, 135(T), 597(T), 878, 880, 884, 885
esfarelita, 150, 433, 596
  indio en, 294
esmeralda, 276, 296
esmeril, 296
espacio interbandas, 142
  en semiconductores, 142(F), 143, 144
espato flúor, 149, 277, 293, 370, 372, 470, 814
especie catalíticamente activa, 786
especie hidrogenoide, energía de los orbitales, 13
especies acuo de estroncio, 288
especies balancín, 45(F)
  iones interhalógeno, 481(T)
especies con puente hidroxo, 172, 287, 429, 608, 609(F), 842
especies deficientes en electrones, significado del término, 326
especies diamagnéticas, 29
  complejos/compuestos de metales del bloque *d*, 555, 557, 564, 580(C), 610, 623, 632, 637, 664, 665, 673(ER), 690, 737
  compuestos organometálicos del bloque *p*, 518
  óxidos de nitrógeno, 412(T)
especies isoestructurales, 43
especies paramagnéticas, 29
  compuestos y complejos de metales del bloque *d*, 539, 555, 557, 564, 580(C), 605, 632, 664, 737
  dioxígeno, 29, 35, 438
  ion ozónido, 439
  óxidos de nitrógeno, 412(T)
  radical FSO_2O, 450
  vapor de azufre a temperatura elevada, 440
especies piramidales de base cuadrada
  en la pseudorrotación de Berry, 73(F)
  en reacciones de sustitución octaédricas, 774, 775(F)
especies tetraédricas
  clusters haluro de boro, 309(F)
  compuestos de metales del bloque *d*, 543
espectro electromagnético, 874
  parte visible, 539(T)
espectrofotometría, reacciones de transferencia de electrones estudiadas por, 778(C)
espectrometría de masas, isótopos, 3
espectrómetro IR, 94
espectros atómicos
  hidrógeno, 4-5
  metales del grupo 1, 261
espectros de absorción, 570-1
  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, 576(F)
  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, 576(F)
  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, 559(F), 574
espectros de emisión
  hidrógeno, 4-5
  sodio, 96, 261
espectros de RMN con desacoplamiento de protones, 71, 71(F)
espectros electrónicos
  de actínidos, 746
  de complejos metálicos del bloque *d*, 570-8, 574-6, 576(ER)
    características espectrales, 571
    complejos octaédricos y tetraédricos, 574-5, 576(ER)
  de lantánidos, 744-5, 745-6(ER)
  reglas de selección para, 571, 574
espectros RMN heteronucleares, 71(F)
  tipos, 71
espectroscopía (Mössbauer) de hierro-57, 73-5, 623, 851
espectroscopía ^{1}H-RMN *Véase* espectroscopía RMN de protón
espectroscopía de absorción atómica, 261
espectroscopía EPR, *Véase* espectroscopía ESR (resonancia de espín electrónico)
espectroscopía ESR (resonancia de espín electrónico)
  compartir electrones mostrado por, 579
  ejemplos de uso, 352, 457, 539, 581, 778(C), 844
espectroscopía fotoelectrónica, 34, 116(C)
espectroscopía FTIR (infrarroja por transformada de Fourier), 800(C)
espectroscopía IR, 90-4
  absorciones fundamentales, 92
  carbonilos metálicos del bloque *d*, 701, 702(F), 702(T), 722

efecto del enlace de hidrógeno, 246-7
grados de libertad vibracionales, 90-1
isómeros distinguidos por, 548, 549, 550(F)
modos de flexión, 91(F), 92, 92(F)
modos de tensión, 91(F), 92, 92(F)
moléculas triatómicas angulares, 92
moléculas triatómicas lineales, 92
moléculas XY_3, 92-3
moléculas XY_4, 93
reacciones de intercambio de deuterio, 63-4, 63(ER)
regla de selección para modo activo en IR, 91, 550(F)
espectroscopía Mössbauer, 73-5
de estaño-119, 344
espectroscopía de Fe-57, 73-5, 623, 851
espectroscopía de Sn-119, 344
núcleos adecuados, 74(T), 344
espectroscopía Raman, 90, 91(C), 492
espectroscopía RMN, 66-73, 66(C)
acoplamiento espín-espín nuclear en, 66-7(C), 69-72, 70, 70(F), 71, 71(F)
aplicaciones
carbonilos metálicos del bloque *d*, 701-2
compuestos del bloque *p*, 70-2
compuestos del bloque *s*, 68, 261, 505-6(ER)
isómeros geométricos, 549, 550(C)
metalotioneínas, 835
procesos de transferencia de electrones, 778(C)
t-butillitio, 505-6(ER)
con desacoplamiento de protones, 71, 71(F)
desplazamiento químico, 66(C), 68-9
disolventes para, 66(C)
frecuencias de resonancia, 66(C)
multipletes no binomiales, 71, 506(ER)
multiplicidad de una señal, 69-70, 505-6(ER)
núcleos adecuados para, 66(C), 68, 68(T)
reactivos lantánidos de desplazamiento, 751(C)
referencia estándar, 66(C), 68(T)
señales
ensanchamiento de, 66(C), 68
integral relativa, 66(C)
multiplicidad, 66-7(C), 69-70, 70, 72
picos satélite, 72, 72(F), 550(C)
Véase también espectroscopía RMN de boro-11; carbono-13; estaño- 119; flúor-19; fósforo-31; oxígeno-17; protón; talio-205
ventana espectral, 68
y abundancia isotópica, 66(C), 68, 68(T)
espectroscopía RMN de boro-11, 299, 306(ER), 71, 71(F), 301-2 (ER)
espectroscopía RMN de carbono-13, 67, 344
aplicaciones, *t*-butillitio, 505-6(ER)
estudios de organometálicos por, 701-2, 713
espectroscopía RMN de estaño-119, 344
espectroscopía RMN de flúor-19, 72, 473
espectroscopía RMN de fósforo-31, 69, 70-2, 70(F), 71(F), 391, 550(C), 704
con desacoplamiento de protones, 71, 71(F)
de haluros de fósforo, 408(ER)
espectroscopía RMN de oxígeno-17, 770
espectroscopía RMN de protón, 68, 236
complejos borohidruro, 306(ER)
complejos hidruro, 703
compuestos organoestaño, 523-4(ER)
diborano, 301(ER)
disolventes para, 66(C), 237
tetrametilestaño, 345(ER)
espectroscopía RMN de selenio-77, 437(ER)
espectroscopía RMN de talio-205, 299
espectroscopía RMN de teluro-125, 437(ER)
espectroscopía RMN multinuclear, 66-73, 301-2(ER)
espectroscopía vibracional, 90
isómeros distinguidos utilizando, 549
Véase también espectroscopía IR; .Raman
espectroscopía, *Véase también* espectroscopía electrónica; .IR; .Mössbauer; .RMN; .UV-Vis; .vibracional
esperrilita, 647
espinelas, 152, 316(C), 594, 615, 619
como pigmentos, 820
inversas, 316(C), 619
nitruro, 381, 401
posiciones octaédricas y tetraédricas en, 316(C), 586, 820
espirulina en polvo, 231(C)
espodumeno, 257
extracción de elementos a partir de, 258
esquemas de recuento total de electrones de valencia, 716-19
aplicaciones, 718(ER)
estructuras de jaula única, 717-18
jaulas condensadas, 718
limitaciones, 719
estabilidad termodinámica, complejos metálicos del bloque *d*, 764
estabilizadores de polímeros, 518, 521(C), 596
estabilizadores de PVC, 518, 521(C)
estado de transición o intermedio bipiramidal-trigonal
en reacciones de sustitución octaédricas, 774, 775(F)
en reacciones de sustitución plano-cuadradas, 767-8
estado de transición, 765
estado estándar, de un soluto en disolución, 165
estado fundamental, del átomo de hidrógeno, 16
estado metaestable, 345
estado sólido, cambios de fase, 136
estados de oxidación, 192-3
actínidos, 743(T), 756, 757, 758
cambio de energía de Gibbs representado frente a, 205, 206(F), 207(F)
cambio en la oxidación o reducción, 193
elementos del grupo 13, 297
elementos del grupo 14, 338
factores que afectan a la estabilidad relativa, 200-2, 649
lantánidos, 743, 749
metales del bloque *d*, 539, 540(T)
aspectos termodinámicos en disolución acuosa, 588-9
nomenclatura, 193
Véase también en elementos individuales
estados estacionarios en el modelo (atómico) de Bohr, 5
estados excitados, 16
estanano, 247(F), 355
estanque de almacenamiento (de combustible nuclear gastado), 61, 181(C)
estanuros, 220(F), 358
estaño
abundancia, 339(F)
abundancia de isótopos, 876
blanco, 136
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 342(T), 881
estructura, 136, 149
extracción de, 210, 339
forma α (estaño gris), 136, 137(ER), 143, 149
forma β (estaño blanco), 136
gris, 136, 137(ER), 143, 149
iones acuo, 381
minerales, 151, 210, 339
polimorfismo, 136
propiedades físicas, 135(T), 342(T), 877, 879, 881, 884, 886
reactividad, 353
reciclado de, 339(C)
términos de entalpía de enlace, 343(T)
usos, 341
estereoisomería
en complejos de metales del bloque *d*, 549-52, 552
en organomagnesianos, 510
Véase también isómeros geométricos; isómeros ópticos
estibano/estibina
descomposición térmica de, 397(C)
propiedades físicas, 247(F), 394(T)
reacciones, 397
estibinita, 387, 428, 433
estroncianita, 276, 277
estroncio
abundancia de isótopos, 876
color de la llama, 279
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 278(T), 881
fuentes minerales, 276, 277
isótopo radiactivo, 279
propiedades físicas, 135(T), 278(T), 877, 879, 881, 884
reactividad, 279
usos, 277-8
estructura cuasilineal
haluros de metales del grupo 2, 282(T)
significado del término, 282
estructura de cloruro de cesio (CsCl), 149, 149(F)
estructura de espinela defectuosa, 316
estructura de Lindqvist, 660, 661(F)
estructura de perovsquita ($CaTiO_3$), 152, 152(F), 817, 818(F)
estructura de rutilo (TiO_2), 151, 151(F), 342
estructura de wurtzita (ZnS), 151
propiedades, 640
semiconductores, 152
estructuras «balsa», 714, 714(F)
estructuras canónicas, 28
estructuras con exceso de aniones, 814
estructuras de acero submarinas, 201(C)
estructuras de espinela, β-alúmina de sodio, 815(F)
estructuras de Lewis, 26-7

estructuras de red, 131, 146-52
estructuras de resonancia, 28
$[B_2N_4]^{8-}$, 319
$[BN_3]^{6-}$, 319
$[ClO_2]^-$, 486
$[CO_3]^{2-}$, 368
$[N_5]^+$, 401
$[NO_3]^-$, 106(ER), 120
$[S_8]^{2+}$, 441
$[Te_8]^{2+}$, 442
BF_3, 106(F)
BrNO, 405
ClNO, 405
ClO_2, 484
complejo metal-butadieno, 706
F_2, 29
F_3NO, 406
FNO, 405
fosfacenos, 426
grupo metal-carbonilo, 701
H_2, 28
H_2SO_4, 436
HN_3, 400
HNO_3, 418
metal-carbeno, 729-30
N_2O, 412
N_2O_3, 414
O_2F_2, 448
O_3, 439
PF_5, 391
S_2F_2, 449
S_2N_2, 464
S_4N_4, 464
SF_6, 120, 436
SO_2, 454
SO_3, 455
estructuras deficientes en aniones, 814
estructuras en capas, 151
complejos y compuestos de metales del bloque *d*, 614, 615, 632, 633(F), 653, 659, 660(C), 663, 680
compuestos del bloque *p*, 263(F), 314, 317, 318(F), 345, 348(F), 371- 2, 378, 816
haluros metálicos, 478
estructuras en estado sólido
compuestos del grupo 2, 281(F)
enlace de hidrógeno en, 247-50, 248(C)
fluoruro de hidrógeno, 247, 249(F)
halógenos, 475
estructuras jaula
compuestos de galio, 322
recuento de electrones, 328, 714
recuento total de electrones de valencia, 717-18, 718(ER)
silicatos, 371, 373(F)
estructuras sándwich, yoduro de cadmio, 151
etapa determinante de la velocidad
en el proceso Haber, 804
en procesos catalíticos, 787, 793, 794, 804
en procesos de transferencia de electrones, 778-9
en reacciones de sustitución, 767, 772, 773
etapa rápida (en reacciones de sustitución), 767
éteres corona, 186, 268, 269(F)
compuestos de metales del bloque *d*, 546, 547, 612, 617, 620, 629- 30
compuestos del grupo 14, 525
compuestos del grupo 16, 447
compuestos del grupo 2, 288
compuestos que implican, 268-9, 269(F), 270-1, 695, 750, 750(F)
enlace de hidrógeno en, 249
nomenclatura, 268
etileno
enlace en, 105, 105(F)
epoxidación de, 801(T)
hidrogenación de, 808
oligomerización de, 797(F)
polimerización de, 512(C)
europio
abundancia de isótopos, 875
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 881
propiedades físicas, 742(T), 745(T), 881
eutéctico, en sales fundidas, 227
eutrofización, 421(C)
exceso enantiomérico (ee), 791
expansión rápida de disoluciones supercríticas (RESS), 231(C)
experimento de Green-Taube, 775
explosivos, 388, 392, 401, 416(C)
exponentes de Born, 153
cálculos, 153(ER)
valores, 153(T), 158
extracción con disolventes, 180
con dióxido de carbono supercrítico, 231(C)
en el reprocesado de combustible nuclear, 181(C)
lantánidos, 747
extracción del lúpulo, 231(C), 232

F

factor de desdoblamiento de Landé, 581
factor de discriminación de la nucleofilia, 769
dado para complejos plano-cuadrados de Pt(II), 771(T)
determinación de, 769, 770(F)
para complejos plano-cuadrados de Pt(II), 770(F)
factores de normalización, 28
Véase también funciones de onda
FAD, 846
fármacos radiactivos, 61(C), 324, 669, 671(C)
fármacos, síntesis asimétrica de, 791, 792-3
fármacos vasodilatadores, 623
fenolftaleína, 219
fermentación, del vino, 459(C)
fermentación maloláctica, 459(C)
fermio, 62(T)
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 882
estados de oxidación, 743(T)
isótopo de vida más larga, 755(T)
propiedades físicas, 882
rango de número de masa, 875
síntesis de, 748
ferrato, 617
ferrato(VI) de bario, 618(C)
ferrato(VI) de estroncio, 618(C)
ferrato(VI) de potasio, 618(C)
ferredoxinas, 847, 848, 848(F)
ventajas sobre a las rubredoxinas, 848
férrico... *Véase* hierro(III).
ferrimagnetismo, 585
ferritas, 619
ferritina, 832
biomineralización de, 833(F)
modelos de, 834
ferroceno y derivados, 731-2
en complejos ligandos mixtos, 732-4
enlace en, 731
estructura, 731
reacciones, 731-2, 732(F)
reglas de los 18 electrones para, 708
usos, 731(C), 733(C)
ferromagnetismo, 352, 584
ferroso... *Véase* hierro(II)
fertilizantes
de potasio, 259
fosfato, 388, 395(C), 421(C)
fosfato de amonio, 395(C), 421(C)
nitrogenados, 278(C), 280(C), 357, 388, 395(C), 396, 416(C), 460
superfosfato, 421(C)
superfosfato triple, 421(C)
fibras, 826
de alúmina, 827
de boro, 826
de carbono, 340, 826-7
de carbono con base de poliacrilonitrilo, 826
de Nicalon, 827
de vidrio, 314(C), 826
de vidrio de aluminosilicato, 826
de vidrio para aislamiento, 314(C)
inorgánicas, 826-7
textiles, 314(C)
fijación del nitrógeno, 850
fisión nuclear, 58-61
ajuste de ecuaciones, 59(ER)
producción de energía por, 60
fisisorción, 801
fluidos de perforación, 374(C)
fluidos supercríticos, 230-3
aplicaciones, 230, 231(C), 232-3
como disolventes, 230, 231(C), 232-3
propiedades, 230, 232(T)
significado del término, 230, 230(F)
flúor puente, 364, 410, 451, 478, 496, 604, 655, 659
fluorapatito, 387, 423(C), 470, 474
fluorescencia, complejos lantánidos, 746
fluorocarbonos, 361, 471
fluorosulfatos, 450
fluoruro de bario, 282
fluoruro de calcio
disociación en disolución acuosa, 174
energía de red, 156(ER)
minerales, 149, 277, 470
uso en la síntesis del flúor, 470
usos, 277
Véase también red de fluorita
fluoruro de clorilo, 484
fluoruro de hidrógeno líquido, 221-2
autoionización de, 221
comportamiento ácido-base en, 221-2
electrólisis en, 222
intervalo líquido, 218(F)

propiedades físicas, 221
fluoruro de hidrógeno, 477-8
datos termodinámicos, 170(T)
enlace en, 42
entalpía de disociación de enlace, 170(T), 245(T), 477
estructura en estado sólido, 247, 249(F)
líquido, como disolvente, 221-2
momento dipolar, 40
producción de, 277, 471
propiedades anómalas, 246, 247(F)
propiedades físicas, 218(F), 221, 477(T)
fluoruro de litio, 264, 290
fluoruro de magnesio, 282, 290
fluoruro de oro(I), 692
fluoruro de perclorilo, 485-6
fluoruro de plata(I), solubilidad en agua, 176(T)
fluoruro de sodio
energía de red, 154(ER)
solubilidad en agua, 176(T)
fluoruro de sulfinilo, 450
fluoruro de tiazilo, 463
fluoruros de azufre, 448-50, 448(T)
fluoruros de nitrógeno, 404(T), 405
fluoruros de oxígeno, 448, 448(T)
fluoruros de xenón, 496-8
flúor
abundancia de isótopos, 875
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 28-9, 33, 42, 472(T), 880
en sistemas biológicos, 830
enlace en, 391
extracción de, 470-1
fuentes, 470
isótopos radiactivos, 473-4
propiedades físicas, 472(T), 878, 879, 880, 883, 884, 887
símbolos de los términos para, 573(C)
Véase también diflúor
fluxionalidad, 72-3
en complejos ciclopentadienilo, 507
en compuestos del bloque *p*, 407, 507
en compuestos organometálicos, 528, 530
en compuestos organometálicos del bloque *d*, 713, 726, 726(F), 736
forma molecular
isomería geométrica, 48
teoría RPECV, 43, 45-8
formación de enlace cuádruple
en compuestos de Cr(II), 610, 611(F)
en compuestos de Mo(II), 665-6
en compuestos de Re(III), 670
formación de enlaces xenón-carbono, 499-500
formación de enlaces xenón-carbono-cloro, 500
formación de enlaces xenón-metal, 500-1
formación de enlaces xenón-nitrógeno, 499
formamida
constante dieléctrica, 215(T)
transferencia de iones a (del agua), 216
fórmula de solo espín, 579, 583
usos, 581(ER)
fosfacenos, 424-6
enlace en, 426
estructura, 426(F)
fosfano/fosfina, 397
producción de, 395
propiedades físicas, 247(F), 394(T)
reacciones, 397
Véase también difosfano
fosfato de boro, 313
relaciones isoelectrónicas, 313(ER)
fosfato de calcio, 388
solubilidad en agua, 174(T)
fosfato de sodio, 421
fosfato de tri-*n*-butilo, 181(C), 421
fosfatos, 421
condensados, 422, 423(F)
contaminación por, 286, 421(C)
en sistemas biológicos, 423(C)
fosfina *Véase* fosfano
fosfinas polidentadas, 703-4
fosfinas puente, 723
fosfitos, confusión con el término, 420
fosfonatos, 420
fósforo, 392-3
abundancia, 387(F)
abundancia de isótopos, 876
alótropos, 392-3
blanco, 388, 392, 392(F)
complejos de metales del bloque *d*, 393
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 21(ER), 389(T), 880
de Hittorf, 392-3, 392(F), 393
diagrama de Frost-Ebsworth, en disolución acuosa, 207-8, 207(F), 208(ER)
en semiconductores, 144
extracción de, 387
fuentes, 387
isótopos radiactivos, 57-8, 391-2
negro, 392(F), 393
núcleos activos en RMN, 68(T), 389(T), 391
propiedades físicas, 24(F), 389(T), 877, 879, 880, 883, 884
reacciones, 392-3
rojo, 389, 393, 419
términos de entalpía de enlace, 390(T)
usos, 388-9, 421(C)
violeta, 392-3
Véase también fósforo de Hittorf
fósforos, 640, 645, 695, 745, 746, 747(C)
fosfuros, 402
fosgeno, 340(C), 362
fotocatalizadores, 600(C)
fotoconductores, 378, 434, 441
fotocopiadoras, 434(C), 619
fotolisis, dihidrógeno producido por, 239,242
fotolisis flash de femtosegundo, 778(C)
fotolisis flash de nanosegundo, 778(C)
fotolisis flash de picosegundo, 778(C)
fotolisis flash, aplicaciones, 771(C), 778(C)
fotometría de llama, 261
fotosensibilizadores, 677
fotosíntesis, 242, 339
fotosistema II (PSII), 614, 844
francio, 257, 261, 875, 881
franklinita, 820
frecuencia de rotación catalítica, 789
freones, 361
fuerzas de Born, 153
fuerzas de dispersión, 27, 155, 472
fuerzas de dispersión de London *Véase* fuerzas de dispersión
fuerzas de van der Waals, 27
en compuestos de F, 472
en estructuras sándwich, 151, 165
fulminatos, 380
Fuller, Richard Buckminster, 348
fullerenos, 1, 348-53
C_{120}, 353
C_{60}, 348
compuestos oxo, 350
estructura, 348, 349(F)
naturaleza semejante a alqueno, 350
reacción de cicloadición, 353
reacciones de halogenación, 350, 350(F)
reactividad, 349-53
C_{70}, 348
estructura, 349, 349(F)
derivados organometálicos, 725, 725(F)
estructuras, 348, 349(F)
fuentes, 339
haluros, 350, 351(F)
producción de, 348
reactividad, 349-53
Regla del Pentágono Aislado (IPR) para, 348
fulleruros, 270(C), 352-3
de cesio, 352
de potasio, 352, 352(F)
de rubidio, 352, 352(F)
de sodio, 352
estructura, 352(F)
sales superconductoras, 352, 817
funciones de distribución radial, 11, 12(F), 13(F), 19(F), 227
funciones de onda, 6, 9
combinación lineal de, 28
componentes angulares, 6, 9, 12-13
componentes radiales, 6, 9, 10-11, 10(F), 11(F)
normalización de, 12(C), 28
notación, 12(C)
fundentes, soldadura, 296
fungicidas, 460, 521(C), 596, 636, 638
fusión nuclear, 62-3

G

gadolinio
abundancia de isótopos, 875
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 881
propiedades físicas, 24(F), 742(T), 745(T), 881
galena, 210, 339, 433
galio
abundancia de isótopos, 875
aspecto del metal, 300
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 297(T), 880
en semiconductores, 144, 296
estructura de red, 136
estructura del metal, 136
extracción de, 294
fuentes, 293, 294
isótopos radiactivos, 324
producción mundial de, 295(F)

propiedades físicas, 134, 135(T), 297(T), 877, 879, 880, 884
reactividad, 301
galoborano, 303-4
estructura, 303-4, 304(F)
reacciones, 304
gas de síntesis, 239
conversión en hidrocarburos, 803-4, 807
gas hilarante, 412
gases anestésicos, 412
gases inertes *Véase* grupo 18
gases invernadero, 355(C), 367(C), 456(C)
gases líquidos, puntos de ebullición, 242(T), 387, 389(T), 495(T), 817
gases nerviosos, 388(C)
gases nobles, 21(T), 492
Véase también grupo 18
gasolina, síntesis de, 803, 807
gel de sílice, 340-1
gerade (subíndice en notación de simetría), 30(C), 558(C)
germanatos, 373, 375, 375(F)
germanio
abundancia, 339(F)
abundancia de isótopos, 875
como semiconductor, 143, 341
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 342(T), 881
estructura, 149
estructura de red, 149, 152
propiedades físicas, 342(T), 877, 879, 881, 884
reacciones, 353, 364
términos de entalpía de enlace, 343(T)
usos, 341
germaniuros, 360-1
germano, 219, 247(F), 355
germilenos, 520
gibsita, 316
Gillespie, R. J., 43
gliceraldehído, como compuesto de referencia quiral, 96(C)
glicina, 831(T)
glicoproteínas, 833
goethita, 595, 619, 619(C)
grafito
comparado con nitruro de boro, 317
compuestos de intercalación, 263, 345, 347-8
estructura, 345, 348(F)
producción de, 339
reactividad, 345
sales, 347
usos, 340, 340(F), 345
granate de hierro, 619
granate de itrio y aluminio, 645
granate de itrio y hierro, 619
Green Chemistry (revista de la RSC), 228(C)
greenockita, 648
Grove, William, 240(C)
grupo 1, 257-74
abundancia, 257
acetiluros, 261
amalgamas, 263
amidas, 219, 261
aspecto de los metales, 261
azidas, 400
carbonatos, 265-6
comparado con el grupo 2, 289(T)
complejos amido, 271-2
compuestos de intercalación, 263, 347
compuestos organometálicos, 504-7
configuraciones electrónicas en el estado fundamental, 18(T), 260(T), 880, 881, 882
disoluciones de metales en amoniaco líquido, 219, 220
ensayos a la llama, 261
espectros atómicos, 96, 96(C), 261
extracción de metales, 257-9
fosfatos, 421
fosfuros, 402
fuentes, 257
fulleruros, 270(C), 352-3
halatos, 486
haluros, 145(C), 157, 263-4, 478
energía de red, 157, 264(T)
estructuras, 148-9
relación de radios, 145(C)
solubilidad en agua, 176(T), 264
hidrogenocarbonatos, 265-6
hidróxidos, 167, 265
hidruros, 237, 251-3, 263
iones complejos en disolución acuosa, 268-71
iones hidratados, 171-2, 177(T), 267-8
isótopos adiactivos, 60(C), 261
nombre recomendado por la IUPAC, 21(T)
núcleos activos en RMN, 68(T), 260(T), 261
óxidos, 264-5
ozónidos, 265, 439
perhalatos, 487
peróxidos, 264
propiedades físicas, 135(T), 146(F), 259-61, 260(T), 877, 879, 880, 881, 882, 883, 884
química de coordinación no acuosa, 271-2
reactividad de metales, 238, 261-3
sales de oxoácido, 265-6
subóxidos, 265
superóxidos, 264-5
usos, 259
Véase también cesio; francio; litio; potasio; rubidio; sodio
grupo 10, 630-4, 684-9
abundancia, 594(F), 646(F)
carbonilos, propiedades físicas, 709(T)
configuraciones electrónicas en el estado fundamental, 880, 881
fuentes, extracción y usos, 596, 647
propiedades físicas, 135(T), 597(T), 650(T), 878, 880, 881, 884
Véase también níquel; paladio; platino
grupo 11, 634-9, 689-94
abundancia, 594(F), 646(F)
carburos, 357
configuraciones electrónicas en el estado fundamental, 880, 881
espectroscopía Mössbauer, 74(T), 75
fuentes, extracción y usos, 596, 647-8
haluros, 199-202
solubilidad en agua, 176, 176(T)
propiedades físicas, 135(T), 597(T), 650(T), 690, 690(T), 878, 880, 881, 884
Véase también cobre; oro; plata
grupo 12, 639-41, 694-7
abundancia, 594(F), 646(F)
configuraciones electrónicas en el estado fundamental, 880, 881
estructuras de red, 135, 135(T)
fuentes, extracción y usos, 596-7, 648
propiedades físicas, 135(T), 597(T), 650(T), 695(T), 878, 880, 881, 884
Véase también cadmio; mercurio; zinc
grupo 13, 293-337
abundancia, 294(F)
aspecto de los elementos, 299-300
boruros metálicos, 324-5
clusters de borano deficientes en electrones, 293, 326-34
comparado con el grupo 2, 289(T)
complejos de coordinación, 323-4
compuestos organometálicos, 253, 259, 511-18
compuestos que contienen nitrógeno, 317-22
configuraciones electrónicas en el estado fundamental, 18(T), 296-7, 297(T), 880, 881
elementos, 299-301
estados de oxidación, 297
estructura de los elementos, 135(T), 136, 300-1
estructuras de red, 134, 135(T)
extracción de los elementos, 293-4
fuentes, 293
haluros, 307-13
hidróxidos, 314-15, 316
hidruros, 301-7
iones acuo, 322
nitruros, 317-19
núcleos activos en RMN, 68(T), 297(T), 299
óxidos, 173-4, 313, 316, 317
oxoácidos/oxoaniones, 314-15, 316-17
propiedades físicas, 135(T), 296-9, 297(T), 877, 879, 880, 881, 884
reacciones redox en disolución acuosa, 322-3
reactividad de los elementos, 301
sales de oxoácidos, 322
usos de elementos y compuestos, 295-6
Véase también aluminio; boro; galio; indio; talio
grupo 14, 338-84
abundancia, 339(F)
alótropos del carbono, 345-53
compuestos con metales, 357-61
compuestos de intercalación, 345-8
compuestos organometálicos, 344(C), 376-7, 476, 518-27
compuestos que contienen nitrógeno, 379-81
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 342, 880, 881
consideraciones de enlace, 343-4
elementos, 342-54
energía de ionización, 342, 342(T)
espectroscopía Mössbauer, 74(T), 344
estados de oxidación, 338
estructura de los elementos, 136, 149, 150(F), 345, 348-9, 348(F), 353
estructuras de red, 135(T), 136
extracción de elementos, 339

formación de cationes, 342
fuentes, 338-9
halohidruros, 356
haluros, 361-5
estructuras, 363, 364-5, 365(ER)
hidruros, 354-5
metalocenos, 525, 526-7
núcleos activos en RMN, 68(T), 342(T), 344
óxidos, 174, 365-70, 373, 375-6
oxoácidos y sales, 368, 370-3, 373-5, 381
propiedades físicas, 135(T), 342-5, 342(T), 877, 879, 880, 881, 884
química en disolución acuosa, 381
reactividad de los elementos, 345, 349-53, 353, 353-4(ER)
sulfuros, 377-9
usos, 339-41
Véase también carbono; estaño; germanio; plomo; silicio
grupo 15, 385-431
abundancia, 387(F)
compuestos con metales, 401-3
compuestos organometálicos, 476-7, 527-30
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 24, 880, 881
consideraciones de enlace, 390-1
datos termoquímicos, 389(T), 390(ER)
elementos, 392-4
extracción de elementos, 387
formación de enlaces dobles, 527
fuentes, 386-7
haluros, 403-5, 406-11
química redox, 411(ER)
hidruros, 394-401
entalpía de enlace, 394(ER)
isótopos radiactivos, 57, 391-2
nombre recomendado, 21(T)
núcleos activos en RMN, 68(T), 389(T), 391
óxidos, 174, 412-15, 417-19
oxoácidos, 415-17, 419-24
oxohaluros de nitrógeno, 405-6
propiedades físicas, 135(T), 389-92, 389(T), 877, 879, 880, 881, 883, 884
química en disolución acuosa, 428-9
reactividad de los elementos, 392-4
sulfuros, 426-8
usos, 387-9
Véase también antimonio; arsénico; bismuto; fósforo; nitrógeno
grupo 16, 432-67
abundancia, 433(F)
complejos de transferencia de carga, 531
compuestos con nitrógeno, 462-4
compuestos organometálicos, 530-2
compuestos poliméricos, 446-8
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 880, 881
consideraciones de enlace, 436-7
elementos, 437-42
extracción de elementos, 433
fuentes, 432-3
haluros, 448-53
hidruros, 170, 442-6
Véase también agua
isótopos como trazadores, 437
nombre recomendado por la IUPAC, 21(T), 432
núcleos activos en RMN, 68(T), 435(T), 437
óxidos, 453-7
oxoácidos y sales, 457-62
propiedades físicas, 434-6, 435(T), 877, 879, 880, 881, 883, 884
química en disolución acuosa, 464-5
representación de compuestos hipervalentes, 436
usos, 433-4
Véase también azufre; oxígeno; polonio; selenio; teluro
grupo 17, 468-91
abundancia, 470(F)
aniones polihaluro, 483
cationes polihalógeno, 482
clatratos, 477
complejos de transferencia de carga, 475-7
compuestos interhalógeno, 479-82
configuración electrónica en el estado fundamental, 880, 881, 882
consideraciones de enlace, 471-3
elementos, 474-5
extracción de elementos, 470-1
fuentes, 469-70
haluros de hidrógeno, 477-8
haluros metálicos, 478-9
isótopos como trazadores, 473
nombre recomendado por la IUPAC, 21(T), 468
núcleos activos en RMN, 68(T), 473
óxidos, 448, 483-4
oxoácidos y sales, 485-7
oxofluoruros, 484-5
propiedades físicas, 146(F), 472(T), 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884
química en disolución acuosa, 488-9
reacciones con dihidrógeno, 242
usos, 471
Véase también astato; bromo; cloro; flúor; yodo
grupo 18, 492-502
abundancia de elementos, 493, 493(F)
complejos oxofluoro, 499, 501
compuestos, 157, 496-501
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 880, 881, 882
energía de ionización, 158(F)
estructuras cristalinas, 134
extracción de elementos, 493
fuentes, 493
haluros, 496-9, 501
nombre recomendado por la IUPAC, 21(T), 492
núcleos activos en RMN, 68(T), 495
óxidos (de xenón), 499
oxofluoruros, 499
propiedades físicas, 135(T), 158(F), 494-6, 495(T), 878, 880, 881, 882
usos, 493-4
Véase también argón; criptón; helio; neón; radón; xenón
grupo 2, 275-92
abundancia, 276(F)
aspecto de los metales, 279
carbonatos, 174(T), 286
comparado en el grupo 1, 289(T)
comparado en el grupo 13, 289(T)
complejos alcoxi, 288, 289(F)
complejos amido, 288, 289(F)
complejos de coordinación, 283, 288
compuestos organometálicos, 507, 509-11
configuraciones electrónicas en el estado fundamental, 18(T), 278(T), 880, 881, 882
disoluciones de metales en amoniaco líquido, 219, 220, 279
ensayos a la llama, 279
extracción de metales, 276-7
fosfuros, 402
haluros, 280-3
energía de red, 157
hidróxidos, 173, 285-6
hidruros, 254-5, 279
iones complejos en disolución acuosa, 287-8
isótopos radiactivos, 275, 279
metalocenos, 510, 526
nombre recomendado por la IUPAC, 21(T)
óxidos, 173, 283-5
pernitruros, 401-2
peróxidos, 285
propiedades físicas, 135(T), 146(F), 278-9, 278(T), 877, 879, 880, 881, 882, 884
reactividad de metales, 238, 279
sales de oxoácido, 286
sulfatos, 286, 460
usos, 277-8
Véase también bario; berilio; calcio; magnesio; radio; estroncio
grupo 3, 597-8, 651
abundancia, 594(F), 646(F)
configuraciones electrónicas en el estado fundamental, 880, 881, 882
fuentes, extracción y usos, 371, 593, 645
propiedades físicas, 135(T), 597(T), 650(T), 878, 880, 881, 882, 884
Véase también escandio; itrio
grupo 4, 598-601, 652-4
abundancia, 594(F), 646(F)
configuraciones electrónicas en el estado fundamental, 880, 881
fuentes, extracción y usos, 593, 645-6
haluros, 230
propiedades físicas, 135(T), 597(T), 650(T), 878, 880, 881, 884
Véase también hafnio; titanio; circonio
grupo 5, 602-5, 654-8
abundancia, 594(F), 646(F)
carbonilos, propiedades físicas, 709(T)
configuraciones electrónicas en el estado fundamental, 880, 881
fuentes, extracción y usos, 593-4, 646
propiedades físicas, 135(T), 597(T), 650(T), 878, 880, 881, 884
Véase también niobio; tántalo; vanadio
grupo 6, 606-11, 658-66
abundancia, 594(F), 646(F)
carbonilos, propiedades físicas, 709(T)
configuraciones electrónicas en el estado fundamental, 880, 881
fuentes, extracción y usos, 594, 646
propiedades físicas, 135(T), 597(T), 650(T), 878, 880, 881, 884
Véase también cromo; molibdeno; wolframio

grupo 7, 611-17, 666-71
abundancia, 594(F), 646(F)
carbonilos, propiedades físicas, 709(T)
configuraciones electrónicas en el estado fundamental, 880, 881
fuentes, extracción y usos, 594-5, 646-7
propiedades físicas, 135(T), 597(T), 650(T), 878, 880, 881, 884
Véase también manganeso; renio; tecnecio
grupo 8, 617-24, 671-9
abundancia, 594(F), 646(F)
carbonilos, propiedades físicas, 709(T)
configuraciones electrónicas en el estado fundamental, 880, 881
espectroscopía Mössbauer, 73-5, 74(T)
fuentes, extracción y usos, 138(C), 595, 647
propiedades físicas, 135(T), 597(T), 650(T), 878, 880, 881, 884
Véase también hierro; osmio; rutenio
grupo 9, 624-30, 679-84
abundancia, 594(F), 646(F)
carbonilos, propiedades físicas, 709(T)
configuraciones electrónicas en el estado fundamental, 880, 881
fuentes, extracción y usos, 595-6, 647
propiedades físicas, 135(T), 597(T), 650(T), 878, 880, 881, 884
Véase también cobalto; iridio; rodio
grupo entrante (en reacciones de sustitución), 764
efecto en la velocidad de reacción, 773, 773(T)
grupo hemo, 837, 838(F)
grupo puntual icosaédrico, 86
grupo puntual octaédrico, 86
grupo puntual tetraédrico, 86
grupo saliente
efecto en la velocidad de reacción, 773, 779
en procesos de transferencia electrónica, 779
en reacciones de sustitución, 764
grupos (en la tabla periódica), 20, 20(F), nombres recomendados por la IUPAC, 21(T)
grupos bromo puente, 638, 639(F)
grupos hidroxo puente, 172, 287, 429, 608, 609(F), 842
grupos nitruro puente, 674-5
grupos oxo puente, 369, 370, 419, 421-2, 842
en compuestos de metales del bloque *d*, 620, 659, 673-4
grupos prostéticos en proteínas, 831-2
grupos puntuales, 85-9
asignación de, 86-7, 87-9(ER), 88(F)
estrategia para, 88(F)
elementos de simetría característicos, 86(T)
grupo puntual C_1, 85
grupo puntual C_{2v}, 89, 109
grupo puntual C_{3v}, 113, 114(F)
grupo puntual $C_{\infty v}$, 85
grupo puntual D_{2h}, 125-6
grupo puntual D_{3h}, 112
grupo puntual $D_{\infty h}$, 85-6, 109(F)
grupo puntual O_h, 86
grupo puntual T_d, 86
tablas de caracteres para, 85, 89-90, 109(T), 126(T), 869-72
gypsum, 276, 278(C), 286, 287(C)
usos (en EEUU), 287(C)

H

hafnio, 652-3
abundancia de isótopos, 875
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 881
estados de oxidación, 540(T), 652
fuentes, extracción y usos, 645-6
metal, 652
propiedades físicas, 135(T), 650(T), 881, 884
halita, 148
halógenos, 21(T), 468
Véase también grupo 17
halohidruros de germanio, 356
halohidruros de silicio, 356
halohidruros, grupo 14, 356
haluros, 478-9
grupo 1, 157, 263-4
grupo 10, 631, 684, 686
grupo 11, 156-7, 174(T), 176(T), 199-202, 635, 638, 690, 691, 692
grupo 12, 640, 695, 696
grupo 13, 307-13
grupo 14, 361-5
grupo 15, 403-5, 406-11
química redox, 411(ER)
grupo 16, 448-53
grupo 18, 496-9, 501
grupo 2, 157, 280-3
grupo 3, 598, 651
grupo 4, 230, 598-9, 601, 652, 652-3
grupo 5, 604, 605, 654-5, 656, 656-7
grupo 6, 606, 607, 608, 659, 662, 663, 665
grupo 7, 614-15, 667, 669
grupo 8, 618-19, 622-3, 673, 675, 676
grupo 9, 624, 627, 679, 680
lantánidos, 749
metales del bloque *f*, 757, 758
transición MX_n a MX_{n+2}, 299(C)
haluros alquilmagnesio, 509-10
haluros complejos de antimonio, 410
haluros de aluminio, complejos, 312
haluros de aluminio(I), 311-12
haluros de aril magnesio, 509-10
haluros de bario, 282-3
haluros de berilio, 280-2, 290
haluros de bismuto, 411
haluros de boro, 307-9
aductos con, 308-9
compuestos cluster, 308-9, 334
forma molecular, 46
reglas de Wade violadas aparentemente por, 334
trihaluros, 307-8
haluros de calcio, 282-3
haluros de carbonilos metálicos del bloque *d*, preparación de, 723, 724
haluros de carbono, 361-3
haluros de circonio, 652, 652-3
haluros de cobre(I), energía de red, 156
haluros de estaño, 364
haluros de estroncio, 282-3
haluros de fosfonio, 397
haluros de fósforo, espectroscopía ^{31}P-RMN, 408(ER)
haluros de fósforo(III), 406-7
haluros de fósforo(V), 406, 407-8
haluros de germanio, 364
haluros de hafnio, 652, 653
haluros de hidrógeno, 167, 477-8
disociación en disolución acuosa, 169-70
producción de, 242, 477
haluros de litio, 145(C), 264, 264(T)
haluros de magnesio, 282-3
haluros de mercurio(I), 696, 697
haluros de nitrilo, 405
haluros de nitrógeno, 403-5
momentos dipolares en, 404(ER)
haluros de nitrosilo, 405
haluros de organoestaño, 521-2, 523-4(ER)
reacciones, 522(F)
haluros de plata(I), 692
energía de red, 156
implicados en semicélulas, 199-200
solubilidad en agua, 156-7, 174(T), 176(T)
usos, 648, 693(C)
haluros de plomo, 365
haluros de plutonilo, 758
haluros de rubidio, 264(T)
haluros de selenio, 451-2, 451(T)
haluros de sulfinilo, 450, 451
haluros de sulfonilo, 450, 451
haluros de sulfurilo, 450, 451
haluros de talio(I), 313
haluros de talio(III), 298-9(ER), 311
haluros de teluro, 451-3, 451(T)
haluros de tionilo, 450, 451
haluros de torio(IV), 756
haluros de zinc, 640
puntos de fusión, 640(F)
haluros metálicos
energía, 478-9(ER)
estructura, 478
haluros salinos (semejantes a sales), 472-3(ER), 749
hapticidad de ligandos, 503(C), 700
hassio, 62(T)
helio
abundancia de isótopos, 875
configuración electrónica en el estado fundamental, 17, 18(T), 21-2(ER), 31, 495(T), 880
extracción de, 493
fuentes, 493
interacciones atómicas en, 16
líquido, 493-4, 495, 495(T), 817
núcleos, 55
Véase también partículas α
propiedades físicas, 24(F), 135(T), 158(F), 495(F), 878, 880
símbolo del término para, 573(C)
síntesis por fusión nuclear, 62
usos, 493-4, 494, 494(C)
hematites, 138(C), 296, 595, 619
hemeritrina, 841-3
hemihidrato, 286
hemimorfita, 596
hemocianinas, 839-41
hemoglobina, 831, 837-9
representación de cinta, 838(F)
unión de monóxido de carbono, 366, 839
henicosaedro, 334, 334(F)
heptafluoruro de renio, 667

heptafluoruro de yodo, 479, 480(T), 481(T)
herbicidas, 486
herbicidas, fabricación de, 733(C)
heteropolianiones, 602, 660-2
hexacianomanganato(III) de potasio, 615
hexacloruro de dialuminio, 227, 310
  estructura, 310(F)
  sistemas de sal fundida, 227, 229-30
hexafluoruro de azufre, 449
  enlace en, 120-3, 436
  estructura, 82(F)
  propiedades físicas, 448(T)
hexafluoruro de cromo, 606
hexafluoruro de iridio, 679
hexafluoruro de molibdeno, 659
  enlace en, 104
hexafluoruro de platino, 684
  reacciones, 438, 684
hexafluoruro de rodio, 679
hexafluoruro de rutenio, 671
hexafluoruro de uranio, 61, 471, 481, 757
hexafluoruro de xenón
  forma molecular, 496(T)
  producción de, 496
  propiedades físicas, 496(T)
  reacciones, 497-8
hexahaluros de renio, 667
hexahaluros de tecnecio, 667
hexahaluros de uranio, 757
hexahaluros de wolframio, 649, 659
hexahaluros, metal, 478
hexametilwolframio, 545(F), 725
hexaóxido de dicloro, 484
hibridación de orbitales, 100-5
  hibridación *sp*, 101-2, 104, 105(F), 106
  hibridación sp^2, 102-3, 104, 105
  hibridación sp^2d, 104
  hibridación sp^3, 103, 103(ER), 104
  hibridación sp^3d, 104
  hibridación sp^3d^2, 104
híbrido de resonancia, 28
hidratación, 171
  termodinámica, 176-7, 589
hidratos, 236
  de gas, 355(C)
  de metano, 355(C)
hidrazina, 397-8
  como base de Brønsted, 169
  enlace en, 391
  estructura, 169, 398, 398(F)
  producción de, 392, 397
  usos, 226(C), 397
hidroaminación, catalizadores, 752(C)
hidrocarburos
  comparados con otros hidruros del grupo 14, 354
  producción a partir de metanol, 807
  producción de, 803-4
  punto de ebullición, 355(F)
  reformado catalítico de, 801(T), 803
hidrogenación
  asimétrica, 733(C), 734(C), 752(C), 791, 792
  de alquenos, 626, 678, 722(C), 724, 791-3, 798
  de grasas insaturadas, 239
  del ácido fumárico, 799, 800(F)
  estereoquímicamente específica, 752(C)
  estereoselectiva, 791-2
hidrogenasas, 847, 848-9
hidrógeno, 236-56
  abundancia de isótopos, 875
  carácter metálico, 239(C)
  configuración electrónica en el estado fundamental, 16, 17, 18(T), 42
  isótopos, 237-8
  propiedades físicas, 24(F), 877, 879, 880, 883, 884
  símbolo del término para, 573(C)
  Véase también dihidrógeno; protio
hidrógeno líquido, punto de ebullición, 242(T), 817
hidrógeno puente
  en hidruros de boro, 124, 125, 125(F), 253, 301, 327
  en hidruros poliméricos, 254-5
hidrógeno-2 *Véase* deuterio
hidrógeno-3 *Véase* tritio
hidrogenocarbonato de potasio, 266
hidrogenocarbonato de sodio, 266
  producción de, 266, 267(F)
hidrólisis catalizada por base, complejos octaédricos, 774-6
hidrólisis, en química acuosa, 172
hidrosililación, catalizadores, 752(C)
hidroxiapatito, 387, 423(C)
hidróxido de aluminio, 290, 316
  comportamiento anfótero, 173, 290, 316
hidróxido de amonio, 168
hidróxido de bario, 286
hidróxido de berilio, 173, 285, 290
hidróxido de cadmio(II), 695
  en baterías NiCd, 596, 695
hidróxido de calcio, 286
  cálculos de pH, 164(C)
  producción de, 277
  solubilidad en agua, 174(T)
  usos, 277, 278(C)
hidróxido de cesio, 167
hidróxido de cobalto(II), 627
hidróxido de cobre(II), 635
hidróxido de estroncio, 286
hidróxido de hierro(II), 174(T), 623
hidróxido de hierro(III), 174(T), 619
hidróxido de itrio(III), 651
hidróxido de lantano, 750
hidróxido de litio, 167, 290
hidróxido de magnesio, 285-6, 290
  solubilidad en agua, 174(T)
hidróxido de manganeso(II), solubilidad de, 201
hidróxido de manganeso(III), solubilidad de, 201
hidróxido de níquel(II), 631
hidróxido de potasio, 167, 265
hidróxido de rubidio, 167
hidróxido de sodio, 167, 265
  producción de, 266(C)
  usos, 259(F)
hidróxido de torio(IV), 756
hidróxido de zinc, 640
  polimorfos, 640
hidróxidos, 167
  como bases, 167
  grupo 1, 167, 226
  grupo 10, 631
  grupo 11, 635
  grupo 12, 640, 695, 696
  grupo 13, 314-15, 316
  grupo 2, 174(T), 285-6
  grupo 3, 651
  grupo 8, 174(T), 619, 623
  grupo 9, 627
  lantánidos, 750
hidroxilamina, 169, 399
hidroxilamino oxidorreductasa, 853
hidruro carbonilo de cobalto
  propiedades físicas, 724(T)
  reacciones, 702
hidruro carbonilo de hierro
  preparación de, 702
  propiedades físicas, 724(T)
hidruro carbonilo de manganeso
  preparación de, 723
  propiedades físicas, 734(T)
hidruro de aluminio, 254-5, 302, 305
  aductos, 305, 305(F), 306-7
  y litio, 253, 259, 281(C), 306
hidruro de antimonio, *Véase* estibano/estibina
hidruro de berilio, 254, 279
hidruro de calcio, 279, 281(C)
hidruro de cesio, 252(T)
hidruro de cobre(I), 638
hidruro de estaño, 355
hidruro de estaño(IV) *Véase* estanano
hidruro de europio, 749
hidruro de indio, aductos, 305
hidruro de litio, 251, 252(T)
hidruro de plomo, 355
hidruro de potasio, 252(T), 253
hidruro de rubidio, 252(T)
hidruro de sodio, 251, 252(T), 253
hidruro de zinc, 640
hidruros
  binarios, 251-5
  de elementos del bloque *d*, 254
  de elementos del bloque *p*, 253-4, 301-7, 354-5, 394-401
    tendencias en las propiedades físicas, 246, 247(F)
  de elementos del bloque *s*, 237, 251-3, 254, 263, 279
  de metales del bloque *d*, 598
  enlaces polares y no polares en, 244
  grupo 11, 638
  grupo 12, 640
  grupo 13, 301-7
  grupo 14, 354-5
  grupo 15, 394-401
    entalpías de enlace, 394(ER)
  grupo 16, 170, 442-6
  grupo 2, 279
  lantánidos, 749
  metal del bloque *d*, reacciones, 723
  propiedades anómalas, 246, 247(F)
  Véase también hidruros binarios; .con enlace covalente; .metálicos intersticiales; .poliméricos; .salinos
hidruros alquilaluminio, 512
hidruros binarios, 251-5
  clasificación, 251
  grupo 14, 354-5

intermedios, 255
metálicos intersticiales, 251
moleculares, 253-4
poliméricos, 254-5
salinos, 251-3
hidruros con enlace covalente, 253-4, 301, 394-401
hidruros de boro
aductos, enlace en, 304-5(ER)
clusters deficientes en electrones, 293, 326-34
enlace en, 102, 103(F), 112-13, 124-7
hidruros sencillos, 253, 301-3, 304
Véase también diborano
hidruros de carbonilos metálicos del bloque *d*
preparación de, 702, 723
propiedades físicas, 724(T)
reacciones, 723-4, 724(F)
hidruros de gadolinio, 749
hidruros de galio, 253, 302, 303-4, 303(F)
Véase también digaliano
hidruros de hafnio, 251
hidruros de itrio, propiedades ópticas, 253(C)
hidruros de niobio, 251
hidruros de organoestaño(IV), 523
hidruros de organosilicio, 519-20(ER)
hidruros de oxígeno *Véase* peróxido de hidrógeno; agua
hidruros de silicio, 343, 354-5
hidruros de titanio, 251, 598
hidruros intermedios, 255
hidruros metálicos, 251, 749
hidruros metálicos intersticiales, 240(C), 702
hidruros moleculares (covalentes), 253-4
hidruros poliméricos, 254-5
hidruros salinos (semejantes a sales), 251-3
hielo
densidad, 163
enlace de hidrógeno en, 162-3, 163(F), 244
estructura, 162-3, 163(F)
seco, 366
Véase también dióxido de carbono, sólido
hierro, 617-24
abundancia, 594(F)
abundancia de isótopos, 875
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 597(T), 880
corrosión/herrumbre de, 201(C), 617
determinación analítica de, 601
diagrama de fases, 136(F)
en sistemas biológicos, 595, 830, 831(T), 832-5, 837-9, 841-3
estados de oxidación, 540(T), 617
fuentes, extracción y usos, 138(C), 595
metal, 595, 617
minerales, 138(C), 595
polimorfismo, 139
potenciales de reducción estándar, 196(T), 205(ER), 538(ER), 885
producción comercial de, 138(C)
propiedades físicas, 135(T), 597(T), 878, 880, 884, 885, 886
reciclado de, 138-9(C)
transporte y almacenamiento en mamíferos, 832-5
hierro colado, 138(C)
hierro colado blanco, 138(C)
hierro colado gris, 138(C)
hierro forjado, 138(C)
hierro(II), anión complejo hidruro, 254, 254(F)
hierro(III), complejo nitrosilo, 412, 771(C)
hierro(III), complejos acetilacetonato, 179, 180, 180(F), 621
hierro(III), complejos porfirinato, 621
hierro(III), ion hexaacuo, 172, 619, 620
reducción de, 202
hierro(III), ion hexaamino, 621
hierro(III), ion hexaciano, 620
hierro(III), ion oxalato, como especie quiral, 97(ER)
hiperconjugación
en hidruros de boro, 304
negativa, 356
HIPIP (proteína de alto potencial), 848
hipocloritos, 485
cianuros tratados con, 647(C)
como oxidantes, 469, 485
de calcio, 277, 485
de sodio, 485-6
hipohalitos, 485-6
histamina, 840(C)
histidina, 831(T)
HMPA (hexametilfosforamida), 271
complejos de litio con, 271
holmio
abundancia de isótopos, 875
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 881
propiedades físicas, 742(T), 745(T), 745-6(ER), 881
HOMO (orbital molecular ocupado más alto), 43, 44(F)
en clusters de borano, 329(C)
homopolianiones, 602
HREELS (espectroscopía de alta resolución por pérdida de energía de electrones), 800(C)
huecos intersticiales, 133-4, 139
huecos octaédricos en redes con empaquetamiento compacto, 133-4, 139, 401
huecos tetraédricos en redes de empaquetamiento compacto, 133-4, 139, 316(C)
huesos
componentes, 423(C)
datación de, 474

I

icosaedro, 330 (F)
ilmenita, 593, 599, 600(C)
imagen especular, no superponible en enantiómeros, 95, 95(F)
imanes, 747(C)
imperfecciones de una superficie, 801, 801(F)
importancia fisiológica
elementos del bloque *p*, 423(C), 830
elementos del bloque *s*, 259, 830
metales del bloque *d*, 595, 830, 831(T), 832
indicadores de simetría, 90, 110, 558(C)
índice de octano, aumento, 801(T), 807
índices de Miller, 801(N)
indio
abundancia de isótopos, 875
aspecto del metal, 300
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 297(T), 881
estructura de red, 136
estructura del metal, 136
extracción de, 294-5, 295
fuentes, 293, 294
propiedades físicas, 24(F), 135(T), 297(T), 877, 879, 881, 884
reactividad, 301
usos, 296
industria cloroalcalina, 266(C)
compuestos químicos utilizados, 259(F)
industria de la pulpa y el papel, 374(C), 443, 443(C), 471, 471(F), 484
industria textil, dióxido de carbono supercrítico usado en, 231(C)
influencia *trans*, 688(C), 768
comparada con efecto *trans*, 688(C)
en el estado fundamental, 688(C), 768
infrarrojo *Véase* IR
inhibidores de la corrosión, 607
insecticidas, 296(C), 389, 607
insectos hematófagos, 840(C)
Instituto nacional de normas y tecnología, reloj de cesio, 260(C)
integral de solapamiento, 29
interacción ion-dipolo, 171
interacciones culombianas, en una red iónica, 153
interacciones de enlace cuatro centros dos electrones, 702
interacciones de enlace deslocalizado, 109, 113, 115, 116
interacciones de enlace dos centros-dos electrones, 28, 102, 179, 281(F), 309, 327, 700
en compuestos organometálicos, 702
en compuestos organometálicos de berilio, 508(C)
interacciones de enlace siete centros-dos electrones, en organometálicos, 702
interacciones de enlace tres centros-dos electrones (3c-2e), 123-4
en compuestos de berilio, 254, 507
en el anión difluoruro de hidrógeno, 123
en fluoruros de xenón, 123-4, 497
en hidruros, 124, 301, 302, 327
en organometálicos del bloque *d*, 702, 720
enlace de hidrógeno, 245
interacciones dipolo inducido-dipolo inducido, 155
interacciones dipolo-dipolo, 27
interacciones ion-disolvente, 215
interacciones M-H-C agósticas, 720
interacciones permitidas por simetría, 41
interacciones transanulares, 441
intercambio iónico
agua purificada por, 286, 443(C)
lantánidos separados por, 747, 748(F)
interconversiones octaédrica-plano cuadrada, 632
interconversiones octaédrica-tetraédrica, 628, 629
interconversiones plano cuadrado-octaédrico, 632

interconversiones plano cuadrado-tetraédrico, 633
interconversiones tetraédrico-octaédrico, 628, 629
interconversiones tetraédrico-plano cuadrado, 633
intermedio, significado del término, 765
intervalo líquido, disolventes, 218(F)
inversión de la población de estados fundamentales y excitados, 744(C)
ion $[N_5]^+$, 400-1
ion acetilacetonato, 179, 184(T)
ion acetiluro, 357
ion amonio
  constantes de disociación, 168, 168-9(ER)
  en estado sólido, 149, 149(F)
ion carbonato, 368
ion cianamida, 357
ion ciclotrifosfato, 422, 423(F)
ion clorito, 486
ion *closo*-hexahidrohexaborato(2-)
  enlace en, 329(C)
  estructura, 326(F), 327, 328(ER)
  factores que afectan a la reactividad, 331
  halogenación de, 331
  oxidación de, 331
  preparación de, 327
  reacciones, 330-1
  síntesis de, 327
ion decahidrodecaborato(2-), reacciones, 331
ion difluoruro de cloro, 482
ion disulfito, 458
ion ditionato, 458-9
  estructura, 458-9, 459(F)
  preparación de, 459
ion dodecahidrododecaborato(2-), reacciones, 331-2
ion heptacloruro dialuminio, 227, 229(F)
ion heptafluoruro de xenón, estructura, 498, 498(F)
ion hexaciano diníquel(I), 634
ion hexafluorosilicato, 363-4
ion hidrógeno, 236
  Véase también protón
ion hidrogenosulfato(1-), 167
ion hidróxido, 163
ion hidruro, 237
ion manganato(VII), 204, 612
  color, 538, 539
  transiciones electrónicas en, 571(T)
ion nitrato
  enlace en, 106-7(ER), 120, 121(F), 417
  ensayo para, 412, 771(C)
  estructura, 417, 418(F)
ion nitrilo, 217
ion nitronio, 217(N)
ion nitrosilo, 217, 413
ion oxalato, reacción con permanganato, 613
ion oxonio, 163, 236
ion pentafluoruro de xenón
  espectro ^{19}F-RMN, 72, 72(F)
  forma molecular, 46-7(ER), 498
ion perclorato, estructura, 486(F)
ion peróxido, 220, 264, 438, 438(C), 444
ion perxenato, 499
ion sodiuro, 270
ion sulfato, 167
ion sulfito, 167, 457-8
ion sulfuro, ensayo para, 623
ion superóxido, 220, 264, 839
  distancia de enlace O—O en, 438, 438(C)
ion tetracloroaluminato, 227, 310-11
ion tetrahidroborato(1-), 305-6
  comportamiento dinámico de complejos, 306(ER)
  Véase también tetrahidroborato(1-) de aluminio; .sodio
ion tetrahidruroaluminato(1-), 306-7
  Véase también tetrahidruroaluminato(1-) de litio
ion tiocianato, 440
ion trifosfato, 288, 422, 423(F)
ion uranilo, 748, 757
ion vanadilo, 172-3, 604
iones carbenio, formación de, 224
iones complejos amino de plata(I), 693-4
iones cromo(II), oxidación de, 199(ER)
iones de Zintl, 358-60, 358(ER), 403(ER)
  estructura, 220(F), 359(F), 360(F)
  síntesis de, 220, 271, 359
iones de Zintl de estaño, 358
  estructura, 358-9(ER), 359, 359(F)
iones de Zintl de germanio, 358
  estructura, 359, 359(F)
iones de Zintl de plomo, 358
iones de Zintl diamagnéticos, 358
iones de Zintl paramagnéticos, 358, 359
iones hexaacuo, 171, 180
  reducción de, 202
iones manganeso(II), oxidación de, 201-2
iones oxígeno, O^{2-}, 157
iones polibromuro, 483
iones poliyodobromuro, 483
iones poliyoduro, 483
iones, notación, 162(N)
ionización, termodinámica, 23, 296-7, 588
iospolianiones, 602
iridio, 679-84
  abundancia de isótopos, 875
  configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 881
  estados de oxidación, 540(T), 679
  fuentes, extracción y usos, 647
  metal, 679
  propiedades físicas, 135(T), 650(T), 881, 884
iridio(II), complejos dinitrógeno, 677
iridio(III), catión hexaacuo, 680
iridio(III), complejos oxalato, 681
iridio(III), sales hexacloro, 681
  reacciones, 681
iridio(IV), sales halo, 680
iridio(IV), sales hexacloro, 680
  reacciones, 680
iridio(V), complejos hidruro, 679
iridio(V), sales halo, 679
isoforma II, 836(F)
isomería
  en complejos de metales del bloque *d*, 547-52
  Véase también estereoisomería; isomería estructural
isomería de enlace, en complejos de metales del bloque *d*, 682
isomería estructural
  en complejos metálicos del bloque *d*, 548-9, 682, 687
  Véase también isomería de coordinación; .hidratación; .ionización; .enlace; .polimerización
isomería geométrica
  en complejos de platino(II), 687, 688(C)
  en difluoruro de dinitrógeno, 49, 405
isomerización
  de alquenos, 722(C), 795
  en complejos octaédricos, 774, 775(F), 776
isómeros *cis*, 48, 49, 549
  complejos de platino(II), 549, 550(F), 687
  espectroscopía IR, 549, 550(F)
  espectroscopía RMN, 550(C)
isómeros de coordinación, 549
  complejos de metales del bloque *d*, 549
isómeros de enlace, 549
  complejos de metales del bloque *d*, 549
isómeros de hidratación, 548
  compuestos de metales del bloque *d*, 548
isómeros de ionización, 548
  compuestos de metales del bloque *d*, 548
isómeros de polimerización, 549
  complejos de metales del bloque *d*, 549, 687
isómeros *fac*, 49, 324, 549
isómeros geométricos, 48-9, 549
  complejos de platino(II), 549, 550(F)
  espectroscopía IR, 549, 550(F)
  espectroscopía RMN, 550(C)
isómeros *mer*, 49, 549
isómeros ópticos, 95, 549, 552
isómeros *trans*, 48, 49, 549
  complejos de platino(II), 549, 550(F), 552(F), 687
  espectroscopía IR, 549, 550(F)
  espectroscopía RMN, 550(C)
isótopos
  abundancia, 875-6
  aplicaciones, 63-5
  de tecnecio metaestable, 61(C)
  naturales, 386, 875-6
  producidos artificialmente, 57-8, 741
    rangos de número de masa, 875-6
  significado del término, 2,3
isótopos artificiales, 57-8, 60(C), 275, 279, 437, 469, 473-4, 646, 741
  rangos de número de masa, 875-6
isótopos radiactivos, 55-7
  aplicaciones, 63-5
  elementos del grupo 15, 57, 391-2
  elementos del grupo 16, 432, 437
  elementos del grupo 17, 58, 60(C), 469, 473-4
  metales del grupo 1, 60(C), 261
  metales del grupo 13, 324
  metales del grupo 2, 275, 279
  naturales, 55-7, 261
    abundancia, 875-6
  producidos artificialmente, 57-8, 60(C), 275, 279, 432, 437, 469, 646
  separación de, 62
  transformación de, 55-6
  vida media, 56, 57(T), 60(C), 61(C), 62, 64, 65
iterbio
  abundancia de isótopos, 876

configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 881
propiedades físicas, 742(T), 745(T), 881
ITO (óxido de indio-estaño), 296, 317(C)
itrio, 651
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 881
estado de oxidación, 540(T), 651
fuentes, extracción y usos, 654
metal, 651
núcleos activos en RMN, 649
propiedades físicas, 135(T), 650(T), 881, 884, 885
itrio(III), complejos nitrato, 227

J

jaulas condensadas, recuento total de electrones de valencia, 718
Jorgensen, Sophus Mads, 625(C)
Júpiter, hidrógeno fluido en el centro de, 239(C)

K

kernita, 293, 296, 315
KOH etanólico, 266
Kroto, Harry, 1, 348

L

lacasa, 844-5
lactoferrina, 833
ladrillos para revestimiento de hornos, 284(C)
lámina de transistor bipolar con heterounión multicapa, 823
Langmuir, Irving, 26
lantánidos, 645, 741
boruros, 324
carburos, 749
color de los complejos acuo, 745(T)
complejos, 750-1
como reactivos de desplazamiento en RMN, 751(C)
luminiscencia, 746
compuestos organometálicos, 751-5
configuración electrónica en el estado fundamental, 17, 18(T), 742(T), 881
espectros electrónicos, 744-5, 745-6(ER)
estados de oxidación, 743, 749
fuentes, 747
haluros, 749
hidróxidos, 750
hidruros, 749
metales, 748-9
metalofullerenos endoédricos, 353
momentos magnéticos, 745, 745(T), 746(ER)
nitruroboratos, 318
óxidos, 750
propiedades físicas, 742(T), 881
separación de, 747, 748(F)
lantano
abundancia de isótopos, 875
clasificación en la tabla periódica, 645, 741
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 742(T), 881
estado de oxidación, 540(T)
fuentes, extracción y usos, 645
propiedades físicas, 135(T), 650(T), 742(T), 745(T), 881, 884, 885
lanzadera/transbordador espacial
células de combustible, 240(C)
combustibles, 239, 487
materiales de construcción, 826-7
lapislázuli, 446(C)
láseres, 744(C)
láseres de neodimio, 744(C)
latón(es), 140-1, 596, 633(C)
laurencio, 62(T)
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 882
estados de oxidación, 743(T)
isótopo de vida más larga, 755(T)
propiedades físicas, 882
rango de número de masa, 876
síntesis de, 61
laxante/purgante, 277, 460
lazurita, 446(C)
L-DOPA, 792
leche de magnesia, 277
LED (diodos de emisión de luz), 296, 514(C), 820(T)
dependencia del color con la composición, 823(T)
LEED (difracción de electrones de baja energía), 7(C), 800(C)
lepidocrocita, 595, 619, 619(C)
letras griegas, dadas, 864
leucina, 831(T)
Lewis, G. N., 26
ley de Beer-Lambert, 571, 576(F)
ley de Curie, 583
ley de Graham para la efusión, 61
ley de Hess de la suma de calores constante, aplicación, 155, 156(ER), 169, 298-9(ER), 354(ER), 394(ER), 435(ER)
leyes y principios
ley de Beer-Lambert, 571, 576
ley de Curie, 583
ley de Graham para la efusión, 61
ley de Hess de la suma de calores constante, 155, 156(ER), 298-9(ER)
principio de exclusión de Pauli, 21
principio de Le Chatelier, 172, 178
Véase también reglas
LFER (relación lineal de energía libre), 773
Libby, W. F., 64
ligando 1,2-etanodiamina (en), 183, 184(T)
ligando 1,3-propanodiamina (pn), 183
ligando 1,4,7,10-tetraazadecano, 184(T), 637
ligando aceptor, 566, 568(F), 671, 678, 683, 839
ligando alilo, 706
orbitales moleculares, 707(F)
ligando ciclopentadienilo, 504
ligando ftalocianina, 617, 629
ligando oxalato, 97(ER), 184(T)
ligandos
abreviaturas, 184(T)
denticidad, 183, 184(T)
estructuras, 184(T)
hapticidad, 503(C), 700
nucleofilia, 769
significado del término, 179
ligandos aceptores π, 566
complejos metálicos del bloque *d* estabilizados por, 671, 678, 683
diagrama parcial OM, 568(F)
ejemplos, 566, 839
ligandos alqueno, 704-6
ataque nucleófilo, 726
conversión en grupos alquilo con enlace σ, 721
ligandos alquilo y arilo con enlace σ, 700-1
complejos con, 724-5, 751, 753
ligandos alquilo, con enlace σ, 700-1
conversión en alquenos con enlace π, 721
ligandos aniónicos, 179
ligandos arsina, 703
ligandos bicíclicos, 269
ligandos carbonilo, 701-2
en complejos metálicos del bloque *d*, 624
reacciones de inserción, 720
reacciones de sustitución, 719, 722
ligandos ciano puente, 620, 621(F)
ligandos dadores *N*, 183, 184(T)
ligandos dadores π, 566
diagrama parcial OM, 568(F)
ejemplos, 566
ligandos de campo débil, 586
ligandos didentados, 183, 184(T), 305, 324
nomenclatura IUPAC, 183(N)
ligandos estibina, 703
ligandos fosfina, 703-4
ángulo cónico de Tolman para, 704(T)
desplazamiento de CO por, 723
ligandos fosfito, 703
ángulo cónico de Tolman para, 704(T)
ligandos hexadentados, 184(T)
ligandos hidruro, 702-3
ligandos macrocíclicos, 220, 268-71, 288
en complejos de metales del bloque *d*, 546, 546(F), 629-30, 639
Véase también éteres corona; criptandos; porfirinas
y modelo de Kepert, 542
ligandos monodentados, 183, 184(T), 305
complejos con, factores que afectan a la estabilidad, 186-8
ligandos nitrato, 226-7
ligandos nitrosilo, 623-4
desplazamiento de CO por, 723
enlace con Fe(III) en la nitroforina, 840(C)
recuento de electrones de valencia para, 569-70, 570, 708, 723
ligandos orgánicos con enlace π, 704-6
ligandos polidentados, 183
ligandos puente
efecto en la velocidad de reacción, 778-9
en procesos de transferencia de electrones, 777-8
ligandos tetradentados, 184(T), 637
ligandos tiocianato, enlace en, 549, 682, 779
ligandos tridentados, 184(T), 305, 324(F), 547
ligandos trípode, 542
complejos metálicos del bloque *d* con, 544, 630

modelo de Kepert, 542
línea D del sodio, 96, 96(C), 261
línea diagonal que atraviesa la tabla periódica, 173, 173(F), 338, 385
líneas espectrales, 4-5
Lipscomb, W. N., 124, 124(N), 327(N)
líquidos iónicos, 227-30
aplicaciones, 229-30
lisina, 831(T)
lisozima, 459(C)
litargirio, 376
lithal, 253
litio
abundancia de isótopos, 876
aspecto del metal, 261
color de la llama, 261
comparado con magnesio, 260, 288, 289-90
complejos amido, 271-2, 272(F)
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 31, 260(T), 880
en amoniaco líquido, 219, 221(T)
energía de enlace nuclear, 53-4(ER)
extracción del metal, 258
fuentes, 257
núcleos activos en RMN, 68(T), 260(T), 505
producción de, 229, 258
propiedades físicas, 24(F), 135(T), 259, 260(T), 877, 879, 880, 883, 884, 885
reacciones, 262
símbolo del término para, 573(C)
Véase también dilitio
lóbulos, orbital atómico, 13, 14(F)
longitud de enlace, dada para diferentes moléculas diatómicas, 35(T)
lubricantes, 314, 317, 340, 345, 660(C), 663
luminiscencia, complejos lantánidos, 746
LUMO (orbital molecular sin ocupar más bajo), 43, 44(F)
en aductos de hidruro de boro, 304(ER)
en clusters de borano, 329(C)
lutecio
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 17, 18(T), 742(T), 881
propiedades físicas, 742(T), 745(T), 881
luz
polarizada, rotación por compuestos quirales, 95-6
Véase también radiación UV; luz visible
velocidad de, 4, 53, 873
lluvia ácida, 415, 454(C)

M

Madelung, Erwin, 153
magnesia, 284(C)
leche de, 277
magnesio
abundancia de isótopos, 876
comparado con litio, 260, 288, 289-90
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 278(T), 880
extracción de, 276
propiedades físicas, 135(T), 278(T), 877, 879, 880, 884, 885
reactividad, 279
reciclado de, 276(C)
usos, 277
magnesio(II), especies acuo, 288
magnesita, 276
magnetita, 138(C), 296, 316(C), 595, 619
magnetones de Bohr, 579
malaquita, 596
mandioca, 379(C)
manganato(VII) de potasio, 595, 612
usos, 612(C)
manganeso, 611-17
abundancia, 594(F)
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 597(T), 880
determinación analítica de, 612
diagrama de Frost-Ebsworth, en disolución acuosa, 205-6, 206-7, 206(F)
diagrama de potencial, 204(F)
en sistemas biológicos, 614, 830, 831(T)
estados de oxidación, 540(T), 611
estructura, 135-6
fuentes, extracción y usos, 594-5
metal, 611-12
minerales, 151, 594-5
polimorfismo, 136
potenciales de reducción estándar, 196(T), 204, 885
propiedades físicas, 135(T), 597(T), 878, 880, 884, 885, 887
manganeso(II), ion hexaacuo
color, 538
transiciones electrónicas en, 571(T), 574(ER)
manganeso(III), complejos acetilacetonato, 615
manganeso(III), ion hexaacuo, 615
manganeso(III), ion hexaciano, 615
manganoceno, 731
mantas de gas, 756
incandescentes, 756
marcaje con deuterio, 64, 238
marcaje isotópico, 64, 386, 770
aplicaciones, 770
Marcus, Rudolph A., 780(N)
mármol, 276
masa atómica relativa, 2, 2-3(ER)
masa crítica (de isótopos radiactivos), 58, 756
masa reducida, 63, 63(ER)
máscaras de gas, 340(C)
máscaras de respiración, 265, 340(C), 366
materiales cerámicos, 317, 341, 370, 374(C), 380, 651, 819-20
opacadores, 341, 652, 820
vidriados y pigmentos, 296, 627(C), 635, 638, 819-20
materiales compuestos carbono-carbono, 826-7
materiales compuestos de fibra de carbono, 826
materiales de construcción, 277, 278(C), 287(C), 340, 370
materiales de película delgada, aplicaciones, 820(T)
materiales dieléctricos, 824(T)
materiales ferroeléctricos, 152, 599-600, 656, 824
materiales ignífugos, 425
materiales microporosos, 340(C)
materiales para herramientas de corte, 346(C), 357, 402(C), 594, 820(T), 824
materiales piezoeléctricos, 302, 600, 656
materiales piroeléctricos, 824(T)
materiales pirofóricos, 353, 531
metales del bloque *d*, 595, 596, 611, 617, 624, 630, 652, 731
organometálicos, 504, 751
significado del término, 504
materiales refractarios
compuestos de metales del bloque *d*, 594, 598, 651, 652
compuestos del bloque *p*, 299, 317, 340, 357, 358, 380, 381
óxido de magnesio, 284(C)
significado del término, 284
mecánica ondulatoria, 4, 6-9
mecanismo Cossee-Arlman, 802, 803(F)
mecanismo *Dcb* (base conjugada), 774
mecanismo de base conjugada, 774-5
mecanismo de Chauvin, 789, 790(F)
mecanismo de esfera externa, 777, 779-82
análisis de, 780-1, 781-2(ER)
mecanismo de esfera interna, 777-9
mecanismo de intercambio, 765
asociativo, 765
disociativo, 765
mecanismo de salto de electrones, 817
mecanismo de superintercambio, 585, 840
mecanismo de sustitución *A* (asociativo), 765
mecanismo de sustitución asociativo, 765
complejos plano-cuadrados, 766
mecanismo de sustitución *D* (disociativo), 765
mecanismo de torsión de Bailar, 776, 776(F)
mecanismo de torsión de Ray-Dutt, 776, 776(F)
mecanismo de túnel (esfera externa), 779
mecanismo Eigen-Wilkins, 772-3
mecanismo *I* (intercambio), 765
mecanismo I_a (intercambio asociativo), 765
mecanismo I_d (intercambio disociativo), 765
mecanismo túnel de electrones, en procesos de esfera externa, 779, 782
mecanismos de reacción, complejos metálicos del bloque *d*, 764-85
mecanismos de sustitución
disociativos, 719, 765
complejos octaédricos, 772
nomenclatura, 765(N)
tipos, 765
mecanismos de torsión (para interconversiones de enantiómeros), 776, 776(F)
medidor (de glucosa) tipo lápiz ExacTech, 731(C)
medios no acuosos, 214-35
aplicaciones, 181(C), 218
complejos del grupo 1 en, 271-2
comportamiento ácido-base en, 216-17
constantes dieléctricas dadas, 215(T)
efecto diferenciador, 217
efecto nivelador, 217, 219
meitnerio, 62(T)
menas, extracción de elementos a partir de, 138(C), 210
Mendeléev, Dmitri, 17
mendelevio, 62(T)
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 882
estados de oxidación, 743(T)

isótopo de vida más larga, 755(T)
propiedades físicas, 882
rango de número de masa, 876
mercurio, 694-5, 695-7
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 881
diagrama de potencial, 696
estados de oxidación, 540(T), 694-5
estructuras de red, 135
extracción de, 648
fuentes, 648
metal, 694-5
núcleos activos en RMN, 68(T), 835
propiedades físicas, 24(F), 648(C), 695(T), 881, 884
punto de fusión, 134, 135(T)
reactividad, 694
toxicidad, 648(C)
usos, 648(C)
mercurio(I), desproporcionación de 696-7
metaantimonitos, 424
metaarsenitos, 424
metahemeritrina, 843
metal Monel, 596, 630
metales
enlace en, 141
resistividad, 141, 141(F)
metales alcalinos, 21(T), 257
Véase también grupo 1
metales alcalinotérreos, 21(T), 275
Véase también grupo 2
metales de las tierras raras, 741
datos de producción mundial, 747(C)
usos, 747(C)
Véase también escandio; itrio; lantánidos; lantano
metales del bloque *d*, 20, 20(F), 593-699
abundancia de isótopos, 875-6
compuestos organometálicos, 700-40
configuraciones electrónicas en el estado fundamental, 18(T), 536, 597(T), 650(T), 880
consideraciones generales, 535-54
estados de oxidación, 540(T)
fosfuros, 402
haluros, 478
termoquímica, 478-9(ER)
hidruros, 254
nitruros, 401, 402(C)
números de coordinación, 541-7
primera fila, 593-644
abundancia, 594(F)
elementos, 597, 598, 602, 606, 611, 617, 624, 630, 634, 639
fuentes, extracción y usos, 593-7
potenciales de reducción, 538(ER)
propiedades físicas, 135(T), 586(F), 587(F), 588(F), 589(F), 589(T), 587(T), 878, 880, 884
propiedades físicas, 536-8
reactividad, 538
segunda y tercera filas, 645-99
elementos, 651, 652, 654, 658, 666, 671, 679, 684, 689, 694
fuentes, extracción y usos, 645-8
propiedades físicas, 135(T), 649-51, 650(T), 881, 884
Véase también grupo 3... (*a*)... grupo 12
metales del bloque *d*
abundancia, 594(F), 646(F)
propiedades físicas, 146(F)
metales del bloque *f*, 20, 20(F), 535, 741-63
abundancia de isótopos, 875-6
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 881, 882
propiedades físicas, 742(T), 881, 882
Véase también actínidos; lantánidos
metales del grupo del platino, 536
abundancia, 646(F)
catalizadores, 801(T)
en convertidores catalíticos, 646(C), 806
fuentes, extracción y usos, 647
propiedades físicas, 881, 884
reactividad, 538
Véase también iridio; osmio; paladio; platino; rodio; rutenio
y ácido nítrico, 416
metales e intermetálicos superconductores, 493-4, 593, 646
metales expandidos (disoluciones en NH_3 líquido), 220
metales más pesados del bloque *d*, 536, 645-99
metales para acuñar, 596, 648
metales pasivados, 238, 279, 353, 602, 651, 654
metales transuránidos, síntesis de, 58
metalocenos, 507, 731-2, 755, 761
grupo 14, 525
anillos C_5 paralelos e inclinados en, 526-7
grupo 2, 510, 526
Véase también circonioceno; cobaltoceno; cromoceno; ferroceno; manganoceno; niqueloceno; toroceno; uranoceno; vanadioceno
metaloenzimas, 595, 596, 614, 831, 831(T), 843, 844, 854-9
metalofullerenos endoédricos, 353
metaloproteínas, 831-2, 847-51
transferencia de electrones en, 782
metalotioneínas, 835-7, 836(F)
que contienen cadmio, 835, 837
que contienen cobre, 835, 837
que contienen mercurio, 835
que contienen zinc, 835
metanofullerenos, 352
metano
como gas invernadero, 367(C)
comparado con silano, 343, 354
enlace en, 103, 103(F), 115-16
fuentes, 367(C)
liberación a partir de depósitos marinos, 355(C)
modos vibracionales, 94(F)
propiedades anómalas, 247(F)
metanol
constante dieléctrica, 215(T)
conversión en alquenos o gasolina, 807
producción de, 239, 807
transferencia de iones a (del agua), 216
metátesis con apertura de anillo, 790(F)
metátesis con cierre de anillo, 730, 790(F)
metavanadatos, 603-4, 603(F)
meteoritos, 593
metil viologen, como agente de enfriamiento, 678
metilhidrazina, 226(C)
metillitio, especies presentes en disolución, 505(F), 505(T)
metionina, 831(T)
método de fusión por zonas, 143(C), 646
método de síntesis hidrotermal, 375
métodos de extracción, extracción con disolventes, 180
métodos del campo autoconsistente (SCF), carga nuclear efectiva calculada utilizando, 19(C)
Meyer, Lothar, 17
mezcla de Bordeaux, 636
mezcla de orbitales, 33-4, 571
mezcla de oxígeno, 437
mezcla oxígeno/helio para respirar, 494
mezcla racémica, 96
mica, 151, 293, 371
microestados, 573(C), 576-7
tabla, 573(C), 577(T)
migración de hidrógeno, 721
migraciones de alquilo, 720-1
minerales de piroxeno, 371
mioglobina, 831, 837-9
misiones Apolo, 226(C), 240(C), 397, 593, 645
misiones Géminis, 240(C)
mispickel, 387
mitocondria, 845
modelo de Bohr del átomo, 5-6, 298(C)
modelo de enlace de Heitler-Pauling, 26
modelo de ion esférico, 146-7
modelo de Kepert, 541-2
definición, 542
limitaciones, 542
modelo de partícula en una caja, 8(C)
modelo Dewar-Chatt-Duncanson, aplicaciones, 701, 704
modelo electrostático del campo cristalino, 557
modelo electrostático para redes iónicas, 152-5
limitaciones, 156
modelos de empaquetamiento de esferas, 131-4
aplicado a estructuras de elementos, 134-6
modelos de enlace, 26-35
moléculas diatómicas
enfoque de enlace de valencia, 27-9
enfoque de orbitales moleculares, 29-36, 41-3
estructuras de Lewis, 26-7
perspectiva histórica, 26
Véase también teoría de orbitales moleculares; teoría de enlace de valencia
modelos y teorías
modelo de enlace de Heitler-Pauling, 26
modelo de enlace de Hund-Mulliken, 26
modelo de Kepert, 541-2
modelo del átomo de Bohr, 5-6, 298(C)
modelo del átomo de Rutherford-Bohr, 4
modelo del campo cristalino, 557
modelo Dewar-Chatt-Duncanson, 701, 704
modelo electrostático para redes iónicas, 152-5, 156
teorema de Jahn-Teller, 562

teorema de Koopmans, 116(C)
teoría cuántica, 3-6
teoría de bandas, 141-2
teoría de enlace de valencia (EV), 26, 100-7
teoría de la repulsión entre los pares de electrones de la capa de valencia (RPECV), 43, 45-6, 46-7(ER)
teoría de orbitales moleculares (OM), 26, 29-36
moderadores (en reactores nucleares), 60, 237
modos de vibración degenerados, 90-1, 91(F)
modos normales de vibración, 90-1, 91(F)
módulo, significado (matemático) del término, 153(N)
mol, significado del término, 6
molalidad, disoluciones acuosas, 165, 166
molaridad
agua, 162(ER)
disoluciones acuosas, 165, 166
moléculas angulares, subóxido de carbono, 368
moléculas antiprismático-cuadradas con dos topes
compuestos cluster de borano, 330(F)
iones de Zintl del grupo 14, 359(F)
moléculas antiprismático-cuadradas con un tope, iones de Zintl, 359(F)
moléculas bipiramidal-hexagonales
compuestos de metales del bloque *d*, 547, 547(F), 695
compuestos y complejos de metales del bloque *f*, 758
moléculas centrosimétricas, notación de paridad de OM para, 30(C)
moléculas con coordinación catorce, compuestos y complejos de metales del bloque *f*, 758
moléculas con coordinación cinco
compuestos de metales del bloque *d*, 544
fluxionalidad, 72, 528
forma, 45(F), 46(T), 541(T)
transposiciones en, 73, 73(F), 528
Véase también molécula plano-pentagonal; .piramidal cuadrada; .bipiramidal trigonal
moléculas con coordinación cuatro
compuestos de metales del bloque *d*, 543-4, 543(F)
forma, 45(F), 46(T), 541(T)
Véase también molécula balancín; .plano-cuadrada; .tetraédrica
moléculas con coordinación diez, compuestos y complejos metálicos del bloque *f*, 750, 756
moléculas con coordinación doce
compuestos de metales del bloque *d*, 547
compuestos y complejos de metales del bloque *f*, 750, 756, 758
moléculas con coordinación dos
compuestos/complejos de metales del bloque *d*, 543, 543(F)
forma, 45(F), 46(T), 541(T)
Véase también moléculas angulares; .lineales
moléculas con coordinación nueve
compuestos de metales del bloque *d*, 547, 651
compuestos y complejos de metales del bloque *f*, 750, 756, 758
Véase también prismático-trigonales con tres topes
moléculas con coordinación ocho
compuestos y complejos de metales del bloque *d*, 546-7, 651, 663
compuestos y complejos de metales del bloque *f*, 750, 756, 758
forma(s), 45(F), 46(T), 541(T)
Véase también prismática trigonal con dos topes; cúbica; dodecaédrica; bipiramidal hexagonal; antiprismática cuadrada
moléculas con coordinación once, compuestos y complejos de metales del bloque *f*, 750, 758
moléculas con coordinación seis
compuestos de metales del bloque *d*, 544-5
compuestos y complejos de metales del bloque *f*, 750, 758
enantiómeros, 95, 95(F)
forma, 45(F), 46(T), 541(T)
Véase también octaédrica; prismática trigonal
moléculas con coordinación siete
compuestos y complejos de metales del bloque *d*, 545-6, 601, 617, 620, 630, 670
compuestos y complejos de metales del bloque *f*, 750, 756, 758
forma, 45(F), 46(T)
Véase también octaédrica con un tope; prismática trigonal con un tope; bipiramidal pentagonal
moléculas cúbicas, hibridación de orbitales para, 556(T)
moléculas cubo-octaédricas, 547
moléculas diatómicas heteronucleares, teoría de orbitales moleculares, 41-3
moléculas diatómicas homonucleares
configuraciones electrónicas en el estado fundamental, 35(F)
energía de disociación de enlace, 28, 35(T)
significado del término, 27
teoría de enlace de valencia, 27-9
teoría de orbitales moleculares, 29-36
moléculas diatómicas
heteronucleares, teoría de orbitales moleculares, 41-3
homonucleares
configuraciones electrónicas en el estado fundamental, 35(F)
energías de disociación de enlace, 28, 35(T)
significado del término, 27
teoría de enlace de valencia, 27-9
teoría de orbitales moleculares, 29-36, 35(ER)
polares, 39-40
moléculas dodecaédricas
clusters de haluro de boro, 309(F)
compuestos cluster de borano, 330(F)
compuestos de metales del bloque *d*, 546-7, 547(F), 651
hibridación de orbitales para, 556(T)
moléculas en forma de **T**, 45(F), 47, 47(F)
compuestos de metales del bloque *d*, 543
compuestos interhalógeno, 479, 481(T)
modos vibracionales, 93
moléculas hipervalentes, 104, 120
moléculas icosaédricas
alótropos de boro, 300(F)
compuestos cluster de borano, 330(F)
iones borohidruro, 87(F)
moléculas isoelectrónicas, 43
moléculas lineales, 45(F), 46(T)
compuestos de metales del bloque *d*, 543, 628, 638, 694, 696, 712
difluoruro de xenón, 46(ER), 92(ER), 124, 125(F), 496(T)
enfoque de orbitales moleculares al enlace, 107-9
grupos puntuales, 85-6
hibridación de orbitales para, 101-2, 104, 105-6, 556(T)
interacciones de orbitales en, 119, 120(F)
ion $[I_3]^-$, 483
iones interhalógeno, 481(T)
modelo de Kepert, 542
modos vibracionales, 92
propiedades de simetría, 86(F)
moléculas octaédricas, 45(F), 46(T), 48, 87(F)
ácido telúrico, 462
complejos de fluoruro de Al(III), 309-10
compuestos metálicos del bloque *d*, 544-5, 605, 667, 679, 712, 713
espectroscopía RMN, 70
grupos puntuales, 86
haluros de bismuto, 411
haluros e iones del grupo 16, 452
hexafluoruro de xenón, 496(T)
hibridación de orbitales para, 104, 556(T)
interacciones de orbitales en, 120-3
iones interhalógeno, 481-2, 481(T)
isómeros geométricos, 48-9, 625(C)
oxoácidos del grupo 17, 487
oxoácidos y sales del grupo 17, 487
relación con moléculas prismático-trigonales, 545, 625(C)
moléculas octadecaédricas, compuestos cluster de borano, 330(F)
moléculas octaédricas con un tope
anión heptafluoruro de xenón, 498, 498(F)
compuestos/complejos de metales del bloque *d*, 545, 546(F), 656
moléculas piramidal-trigonales, 45(F)
amoniaco, 396
compuestos de metales del bloque *d*, 543
compuestos organometálicos, 528, 530
compuestos y complejos de metales del bloque *f*, 759
elementos de simetría en, 84(ER)
haluros del grupo 15, 407, 409
hibridación de orbitales para, 103(ER)
interacciones de orbitales en, 113-15
ion sulfito, 457-8
iones halato, 486
modos vibracionales, 93
operaciones de simetría en, 83-4(ER)
moléculas planas, propiedades de simetría, 83(ER)
moléculas plano-pentagonales, 45(F)
anión pentafluoruro de xenón, 47, 72, 498
anión pentafluoruro de yodo, 481(T), 482
espectroscopía RMN, 72

moléculas poliatómicas
enlace en, 100-30
enfoque de enlace de valencia, 100-5
enfoque de orbitales moleculares, 107-19
enlace múltiple en, enfoque de enlace de valencia, 105-7
significado del término, 100
moléculas prismático-trigonales
arseniuro de níquel, 402, 403(F)
compuestos de metales del bloque *d*, 545, 725
hibridación de orbitales para, 556(T)
relación con moléculas octaédricas, 545, 625(C)
moléculas prismático-trigonales con tres topes
clusters haluro de boro, 309, 309(F)
compuestos cluster de borano, 330(F)
compuestos de metales del bloque *d*, 254, 254(F), 547, 598, 651
compuestos y complejos de metales del bloque *f*, 750, 756, 759
hibridación de orbitales para, 556(T)
iones de Zintl, 358(ER), 359(F), 360(F)
moléculas prismático-trigonales con un tope
compuestos/complejos de metales del bloque *d*, 545-6, 546(F), 652, 653(F), 656, 665
hibridación de orbitales para, 556(T)
moléculas quirales, 95-7, 97(ER)
compuestos organomagnesianos, 510
criterios para la quiralidad, 97
nomenclatura, 96(C), 551(C)
moléculas tetraédricas con dos topes, 713, 716
moléculas triatómicas angulares, 40, 45(F)
dióxido de nitrógeno, 414(F)
enlace en, 109-12
hidruros del grupo 16, 445
ion $[S_3]^{2-}$, 446
ion clorito, 486
iones interhalógeno, 481(T)
modos vibracionales, 92
monóxido de dicloro, 484
ozono, 439(F)
molibdatos(VI), 660
molibdenita, 433, 646, 660(C)
molibdeno, 658-66
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 881
en sistemas biológicos, 646, 830, 831(T)
estados de oxidación, 540(T), 658-9
fuentes, extracción y usos, 646
metal, 658-9
propiedades físicas, 135(T), 650(T), 881, 884
molibdeno(IV), complejos halo, 663
moluscos, proteínas transportadoras de oxígeno, 839-41
momento angular (de un electrón)
de espín, 15, 15(C), 572(C)
orbital, 9, 15(C), 572(C)
momento cuadrupolar, 68
momento dipolar
eléctrico, 39-41, 39(ER)
cambio durante modos vibracionales activos en IR, 91
cambio en modos vibracionales activos en IR, 550(F)
dado para diferentes disolventes, 215(T), 218(T)
haluros de nitrógeno, 404(ER)
molecular, 40, 40-1(ER)
momento magnético, 579
contribución de espín y orbital a, 581-3
de actínidos, 746
de lantánidos, 745, 745(T), 746(ER)
Véase también momento magnético efectivo
momento magnético efectivo, 579
contribución de espín y orbital a, 581-3
dado para iones de la primera fila del bloque *d*, 581(T), 582(T)
efectos de la temperatura, 583-4, 584(F)
para complejos de Cr(II), 581(ER)
para complejos de Pd(II), 580(C)
unidades, 579
valores de solo espín para iones de la primera fila del bloque *d*, 581(T)
monacita, 645, 747
lantánidos extraídos a partir de, 747
torio extraído a partir de, 748
monobromuro de yodo, 480, 480(T)
monocapa en la superficie de un catalizador, 801
monocloropentafluoruro de azufre, 449(F), 450
monocloruro de bromo, 480, 480(T)
monocloruro de yodo, 480, 480(T)
monofluoruro de bromo, 480, 480(T)
cálculo de entalpía de disociación de enlace, 39(ER)
monofluoruro de carbono, 347
monofluoruro de cloro, 480, 480(T)
monofluoruro de yodo, 480
monohaluros de cobre, 638
monooxigenasas, 722, 843
monóxido de carbono, 366
adsorción en superficies metálicas, 801
análisis cuantitativo, 366, 484
como ligando aceptor π, 701
como reductor, 210, 710
detección de, 687(C)
energía de Gibbs de formación estándar, 210(F)
enlace en, 42-3, 44(F), 304(ER), 366
hidrogenación de, 808(F)
producción de, 366
propiedades físicas, 366(T)
reacciones, 366
toxicidad, 366, 839
unión a la hemoglobina, 366, 839
Véase también ligandos carbonilo
monóxido de dicloro, 483-4
monóxido de dinitrógeno, 412, 412(T)
monóxido de nitrógeno, 412-13
en sistemas biológicos, 413(C), 840(C)
enlace reversible a $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, 412, 771(C)
propiedades físicas, 412(T)
Véase también ligando nitrosilo; radical nitrosilo
montmorillonita, 374(C)
montmorillonita de sodio, 374(C)
mordentes, 316, 594
movilidad iónica, disolventes no acuosos, 218, 223
movimiento de traslación, grados de libertad, 90
movimiento rotacional, grados de libertad, 90
movimiento vibracional, grados de libertad, 90
multiplicidad de una señal en espectroscopía RMN, 69-70

N

$[NAD]^+$, 845
N,N-dimetilformamida (DMF)
constante dieléctrica, 215(T)
transferencia de iones a (del agua), 216
naftaluro de sodio, 504, 711
nanotubos de carbono, 353
dihidrógeno adsorbido en, 240(C)
naproxeno, 792, 793
NASICON (conductores superiónicos de Na), 816
conductividad eléctrica, 816(F)
Natta, Giulio, 512(C)
naturaleza *Véase* sistemas biológicos
n-butillitio, 504, 505(T)
negro de carbón, 339
neodimio
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 881
propiedades físicas, 742(T), 745(T), 881
neón
abundancia, 493(F)
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 21-2(ER), 495(T), 880
extracción de, 493
propiedades físicas, 24(F), 135(T), 158(F), 495(T), 878, 880
símbolos del término para, 573(C)
usos, 494
neptunio, 62(T)
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 882
diagrama de potencial, 758(F)
estados de oxidación, 743(T)
isótopo de vida más larga, 755(T)
metal, 756
propiedades físicas, 742(T), 882
rango de número de masa, 876
síntesis de, 748
neutrino, 55
neutrones, 1-2
de elevada energía, bombardeo con, 57
lentos/térmicos, bombardeo con, 57-8
poder de penetración de, 55(F)
propiedades, 2(T), 53
rápidos, 57
térmicos, 57, 58
nido-pentaborano(9)
estructura, 326(F), 327
preparación de, 327
reacciones, 332, 332(F)
niobato, 655, 820(T), 824(T), 825
de litio (óxido mixto), 655, 816
películas delgadas, 825
usos, 824(T)
niobio, 654-8
abundancia de isótopos, 876

configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 881
estados de oxidación, 540(T), 654
fuentes, extracción y usos, 646
metal, 654
propiedades físicas, 135(T), 650(T), 881, 884
niobita, 646
níquel Raney, 596, 630
níquel, 630-4
abundancia, 594(F)
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 597(T), 880
determinación analítica de, 632
en sistemas biológicos, 830, 831(T)
estados de oxidación, 540(T), 630
fuentes, extracción y usos, 596
metal, 630
propiedades físicas, 135(T), 597(T), 878, 880, 884, 885
reciclado de, 596(F)
níquel(II), anión complejo hidruro, 254
níquel(II), ion hexaacuo, 631
constantes de estabilidad por etapas (H_2O desplazada por NH_3), 588(F)
espectros de absorción, 576(F)
reacciones de sustitución de ligandos, 773
níquel(II), ion hexaamino, 632
espectros de absorción, 576(F)
níquel(IV), anión hidruro, 254, 254(F)
niqueloceno, 731
reacciones, 731(F)
nitrato de amonio, 396
como fertilizante, 395(C), 416(C)
disolución en amoniaco líquido, 219
en explosivos, 392, 396, 416(C)
reactividad, 392
nitrato de berilio básico, 286
nitrato de cobalto(III), 624
nitrato de cobre(II), 636
nitrato de Chile, 257, 387, 470
nitrato de flúor, 417
nitrato de hierro(III), 620
nitrato de litio, 290
nitrato de magnesio, 290
nitrato de mercurio(I), 697
nitrato de mercurio(II), 648(C)
nitrato de titanio(IV), 598, 599(F)
nitrato de uranilo, 61, 181(C), 757
nitrato de zinc, 640
nitrito de amonio, 392
nitrito de sodio, 415
nitroforina, 840(C)
nitrogenasas, 850-1
proteína de Fe en, 850
proteína FeMo en, 850(F)
nitrógeno
abundancia, 387(F)
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 28, 103, 389(T), 880
diagrama de Frost-Ebsworth, en disolución acuosa, 207-8, 207(F), 399(ER)
fijación de, 386-7, 847, 850
fuentes, 386-7
líquido, 387-8, 388(T), 389(T), 817
propiedades físicas, 24(F), 389(T), 877, 879, 880, 883, 884
reacciones con, hidrógeno, 243, 387, 395-6
símbolos del término para, 573(C)
términos de entalpía de enlace, 390(T)
usos, 387-8
Véase también dinitrógeno
nitroglicerina, 388
nitroprusiato, 623
nitruro de aluminio, 318
usos, 820(T)
nitruro de boro, 317-18
comparado con grafito, 317
películas de α-BN, 821-2
polimorfo con red de wurtzita, 318
polimorfo cúbico, 317-18, 318, 318(T)
polimorfo hexagonal, 317, 318(F), 318(T)
nitruro de circonio, 402(C)
nitruro de estaño(IV), 381
nitruro de galio, 318, 820(T)
nitruro de hafnio, 402(C)
nitruro de indio, 318
nitruro de litio, 259, 263, 263(F), 290, 816
conductividad eléctrica, 816(F)
estructura en estado sólido, 263(F)
nitruro de magnesio, 290
nitruro de manganeso, 233
nitruro de silicio, 380-1
películas delgadas, 822
pelos, 380
usos, 380, 820(T), 822
nitruro de sodio, 263
estructura en estado sólido, 263(F)
nitruro de tántalo, 402(C)
nitruro de titanio, 402(C), 598, 820(T)
nitruroboratos, 318
nitruros, 401-2
con enlace covalente, 317-18, 379-81, 401
de boro, 317-19
de boro, ternarios, 318-19
de elementos del bloque *p*, 317-19
de elementos del bloque *s*, 259, 263, 290
de estroncio, 402
de metales del bloque *d*, 401, 402(C), 598, 606
metálicos intersticiales, 401
salinos (semejantes a sales), 401
nivel aceptor en un semiconductor, 144
nivel dador en semiconductores, 144
nivel de Fermi, 142
niveles de energía cuantizados, 8(C)
no rigidez estereoquímica, 72-3
ejemplos, 254, 407, 451, 482, 703, 720
nobelio, 62(T)
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 882
estados de oxidación, 743(T)
isótopo de vida más larga, 755(T)
propiedades físicas, 882
rango de número de masa, 876
nomenclatura
actínidos/lantánidos, 20
boranos, 328(C)
complejos ciclopentadienilo, 503(C)
complejos de coordinación, 253(N), 503(C)
complejos y compuestos quirales, 96(C), 551(C)
elementos transuránidos, 62(T)
estados de oxidación, 193
éteres corona, 268
isómeros *cis/trans* (*Z/E*), 49(N)
mecanismos de sustitución, 765(N)
orbitales híbridos, 101, 102, 103
oxoácidos, 167, 168(C)
de azufre, 458(T)
de fósforo, 420(T)
de halógenos, 485(T)
Stock, 193
tabla periódica, 20-1, 21(T)
trihidruros del grupo 15, 394(T)
zeolitas, 373(N)
nomenclatura ácida para oxoácidos, 168(C)
nomenclatura de hidrógeno para oxoácidos, 168(C)
nomenclatura de Stock para estados de oxidación, 193
nomenclatura IUPAC, 20-1, 21(T)
compuestos quirales, 96(C)
elementos de transición, 21, 535
elementos transuránidos, 62(T)
isómeros *cis/trans* (*Z/E*), 49(N)
ligandos didentados, 183(N)
oxoácidos, 167, 168(C), 420(T), 458(T)
semimetales, 338(N)
trihidruros del grupo 15, 394(T)
nonacarbonildihierro, 710, 712, 712(F)
normas SULEV, (emisiones de vehículos super ultra bajas), 805
notación
átomos puente, 172(N)
concentración, 162(N), 766(N), 771(C)
configuración electrónica en el estado fundamental, 16, 17, 30, 31
funciones de onda, 12(C)
iones, 162(N), 766(N)
moléculas quirales, 96(C), 551(C)
orbital doblemente degenerado, 558(C)
orbital triplemente degenerado, 558(C)
planos cristalinos, 801(N)
potenciales de reducción estándar, 197(C)
teoría del campo cristalino, 558(C), 562(C)
transiciones electrónicas, 562(C)
notación *d* para moléculas quirales, 96(C), 551(C)
notación *l* para moléculas quirales, 96(C), 551(C)
notación más (+) para moléculas quirales, 96(C), 551(C)
notación menos (−) para moléculas quirales, 96(C), 551(C)
notación *R* para moléculas quirales, 551(C)
notación *S* para moléculas quirales, 551(C)
notación δ para moléculas quirales, 551(C)
notación λ para moléculas quirales, 551(C)
núcleo atómico, 2
núcleo de un átomo, 2
nucleón, energía media de enlace por, 54-5
núcleos
bombardeo con neutrones «lentos»/térmicos, 57-8
bombardeo con partículas de elevada energía, 57
núcleos activos en RMN
grupo 1, 68(T), 260(T), 261
grupo 13, 68(T), 297(T), 299

grupo 14, 68(T), 342(T), 344
grupo 15, 68(T), 389(T), 391
grupo 16, 68(T), 435(T), 437
grupo 17, 68(T), 473
grupo 18, 68(T), 495
metales del bloque *d*, 68(T), 649, 651, 702, 835
núclido hijo, 55
núclidos
nomenclatura para, 2
radiactivos, 55-7
núclidos radiactivos naturales, 55-7
abundancia, 875-6
vida media, 57(T)
número atómico, 2
conservación de, 57
número cuántico de espín, 15, 15(C)
Véase también número cuántico de espín nuclear
número cuántico de espín magnético, 15
número cuántico de espín nuclear, 68
dado para diferentes núcleos, 68(T)
dado para diferentes núcleos activos en RMN, 68(T)
número cuántico interno, 15(C), 572(C)
número cuántico magnético, 9
número cuántico orbital, 9, 15(C), 572(C)
número cuántico principal, 5, 9
número de Avogadro, 6, 153, 176
número de masa, 2
conservación en reacciones nucleares, 57, 59
número de onda, significado del término, 4, 873
número de rotación catalítica, 789
números cuánticos, 9, 9-10(ER), 10, 10(ER), 16(ER), 22(ER)
de espín, 15, 15(C), 572(C)
de espín magnético, 15
de espín nuclear, 68, 68(T)
interno, 15(C), 572(C)
magnético, 9
orbital, 9, 15(C), 572(C)
para especies multielectrónicas, 572(C)
principal, 5, 9
números de coordinación
en compuestos de metales del bloque *d*, 541-7, 649
en compuestos de metales del bloque *f*, 743
en perovsquita, 152
en redes de empaquetamiento compacto, 132, 133(F), 134
en rutilo, 151
en sales MX, 148
en silicatos, 370
predicción por las reglas de relación de radios, 145(C)
radios metálicos afectados por, 137
nutrientes vegetales, 259, 296(C), 395(C), 421(C), 595, 830
Nyholm, R. S., 43

O

obtención de tiocompuestos, 426
octaedro, 330(F)
con un tope, 546(F)
relación con prisma trigonal, 545
olefina *Véase* alqueno
oleum, 455, 461
disolución de ácido bórico en, 223
Véase también ácido sulfúrico
oligomerización de alquenos, 797
olivina, 276, 371
Onnes, H. Kamerlingh, 817
opacadores (en cerámicas y pinturas), 341, 652, 820
operaciones de simetría, 79-80, 83-4(ER)
nomenclatura, 80
operaciones sucesivas, 84-5
operador de identidad (*E*), 82, 83-4(ER)
orbital doblemente degenerado, notación para, 558(C)
orbital triplemente degenerado, notación para, 558(C)
orbitales atómicos, 9-16
combinación lineal (CLOA), 29
degenerados, 10, 14(F)
hibridación de, 100-5
lóbulos, 13, 14(F)
números cuánticos para, 9, 9-10(ER), 15
planos nodales, 13, 14(F)
solapamiento de, 33(F), 41(F), 42(F)
tamaño, 13, 15
tipos, 10
orbitales degenerados, 10, 14(F), 32
doblemente degenerado, 558(C)
triplemente degenerado, 558(C)
orbitales del grupo ligando
significado del término, 107
Véase también enfoque LGO
orbitales *d*
números cuánticos para, 10
representaciones de superficie de contorno, 14(F), 282, 555, 556(F)
orbitales *f*, 742-3
conjunto cúbico, 742, 743(F)
números cuánticos para, 10
orbitales frontera
para el ion hexahidrohexaborato(2-), 329(C)
Véase también HOMO; LUMO
orbitales híbridos, 100-5
para complejos de metales del bloque *d*, 556(T)
sp, 101-2, 101(F), 104, 105(F), 106
sp^2, 102, 102(F), 103(F), 104, 105
sp^2d, 105
sp^3, 103, 103(ER), 104
sp^3d, 104
sp^3d^2, 105
orbitales moleculares, 29
mezcla de, 33-4, 571
ocupado más alto (HOMO), 43, 44(F), 329(C)
orbitales π/π^*, 32
orbitales σ/σ^*, 30
paridad de, 30(C), 558(C)
sin ocupar más bajo (LUMO), 43, 44(F), 304(ER), 329(C)
orbitales moleculares antienlazantes, 30, 31, 31(F), 33(F), 107-27
orbitales moleculares enlazantes, 30, 31, 31(F), 33(F), 107-27
orbitales moleculares π/π^*, 32
orbitales *p*
números cuánticos para, 10
representaciones de superficies de contorno, 14(F)
soluciones a la ecuación de ondas de Schrödinger para, 11(T)
orbitales radiales
en clusters de borano, 329(C)
en iones de Zintl, 360
orbitales *s*
números cuánticos para, 10, 16(ER)
representaciones de superficies de contorno, 14(F)
soluciones de la ecuación de ondas de Schrödinger para, 11(T)
orbitales tangenciales
en clusters de borano, 329(C)
en iones de Zintl, 360
orbitales ungerade, 742
orbitales σ
cruzamiento σ-π, 34, 35(F), 679
orbitales σ/σ^*, 30
orden de enlace, 30
dado para diferentes moléculas diatómicas, 35(T)
π parcial, 120
y valores de electronegatividad de Pauling, 37
organoboranos, 303(F), 321, 511
oro, 689-94
abundancia de isótopos, 875
coloidal, 648
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 881
de los tontos, 432-3
estados de oxidación, 540(T), 689-90
fuentes, extracción y usos, 647, 648
metal, 689-90
nativo, 647, 648
propiedades físicas, 135(T), 650(T), 881, 884
reciclado de, 690(C)
y ácido nítrico, 416
orpiment, 387, 428, 433
ortoclase, 370, 372
ortometalación, 680, 681(F), 720
ortonitratos, 417
ortovanadatos, 603
osmio, 671-8
abundancia de isótopos, 876
compuestos imido, 672
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 881
estados de oxidación, 540(T), 671
fuentes, extracción y usos, 647
metal, 671
núcleos activos en RMN, 651
propiedades físicas, 135(T), 650(T), 881, 884
osmio(II), anión hidruro, 254, 676
osmio(II), complejos carbonilo, 671
osmio(II), complejos dinitrógeno, 677
osmio(III), complejos halo, 676
osmio(IV), anión hexafluoro, reacciones, 675(F)
osmiridio, 647
ósmosis inversa, 443(C)
ovotransferrina, 833

oxicationes de plutonio, 758
oxicloruro de rutenio(VI), 230
oxidación, 192
  cambio en el estado de oxidación, 193
  hidrotermal, 232
oxidasas, 844
óxido de aluminio, 316
  comportamiento anfótero, 173, 316
  en aluminio anodizado, 299-300
  energía de Gibbs de formación estándar, 210(F)
  producción de, 294
  usos, 296, 820(T)
óxido de arsénico(III), 419
  producción de, 387, 419
óxido de arsénico(V), 419
óxido de bario, 284, 284(F)
  exponente de Born para, 153(ER)
óxido de berilio, 173, 283, 284(F)
óxido de boro, 294, 313
  usos, 296, 313, 314(C)
óxido de cadmio(II), 695
óxido de calcio, 284
  energía de Gibbs de formación estándar, 210(F)
  punto de fusión, 284(F)
  usos, 277, 284
óxido de cerio, usos, 747(C), 806
óxido de cerio(IV), 749, 820(T)
óxido de circonio(IV), 652
  forma cúbica, 652, 814
  usos, 652, 820
óxido de cobalto(II), 627, 816, 817
  conductividad eléctrica, 817
  usos, 627(C)
óxido de cobalto(III)/(II), 624
óxido de cobre(I), 638
óxido de cobre(II), 635
óxido de cobre(IV), 634
óxido de deuterio
  como disolvente en espectroscopía RMN, 66(C), 237
  como moderador en reactores nucleares, 60, 237
  comparado con agua, 238(T)
  propiedades físicas, 238(T)
óxido de estaño(II), 376
óxido de estaño(IV), 375
  energía de Gibbs de formación estándar, 210(F)
  usos, 375(C), 820(T)
óxido de estroncio, 284
  energía de Gibbs de formación estándar, 210(F)
  energía de red, 285(ER)
  punto de fusión, 284(F)
óxido de fósforo(III), 418
óxido de fósforo(V), 281(C), 393, 418-19
óxido de hafnio(IV), 652
óxido de hierro(II), 623, 814, 817
  energía de Gibbs de formación estándar, 210(F)
óxido de hierro(III), 595, 619, 833
óxido de indio-estaño, 296, 317(C)
óxido de iridio(IV), 680
óxido de itrio(III), 651
óxido de litio, 264, 290
óxido de magnesio, 157, 192, 284, 284(F), 290
  punto de fusión, 284(F)
  usos, 284(C)
óxido de manganeso(II), 616, 816
óxido de manganeso(III), 615
óxido de manganeso(IV), 614
óxido de manganeso(VII), 612
óxido de mercurio(II), 696
óxido de molibdeno(VI), 660
óxido de niobio(IV), 656
óxido de niobio(V), 655
óxido de níquel(II), 631, 816, 817
  como película delgada, 820(T)
  energía de Gibbs de formación estándar, 210(F)
óxido de níquel(II), dopaje con Li_2O, 814, 814(F)
óxido de oro(III), 690
óxido de osmio(IV), 673
óxido de osmio(VIII), 672
óxido de paladio(II), 687
óxido de plata(I), 692
óxido de plata(II), 692
óxido de platino(IV), 684, 687
óxido de plutonio(IV), 758
óxido de renio(IV), 669
óxido de renio(VI), 668
óxido de renio(VII), 668
óxido de rodio(III), 680
  polimorfos, 680
óxido de rodio(IV), 680
óxido de rutenio(IV), 673
óxido de rutenio(VIII), 672
óxido de talio, 317
óxido de tántalo(V), 655
óxido de tecneci(IV), 669
óxido de tecnecio(VII), 668
óxido de titanio(II), 601, 814, 816, 816(F)
óxido de titanio(III), 601
óxido de torio(IV), 756
óxido de trifenilantimonio, 528
óxido de trifenilarsénico, 528
óxido de trifenilbismuto, 528
óxido de uranio(IV), 61
óxido de uranio(VI), 61, 757
óxido de vanadio(II), 605, 816
óxido de vanadio(III), 605
óxido de vanadio(V), como catalizador, 455, 594, 805
óxido de wolframio(IV), 663
óxido de wolframio(VI), 660
  usos, 659(C), 660, 820(T)
óxido de zinc, 596-7, 640
  ciclos termoquímicos para, 435-6(ER)
  energía de Gibbs de formación estándar, 210(F)
óxido hidratado de níquel(III), 631
óxido nítrico *Véase* monóxido de nitrógeno
óxido nitroso *Véase* monóxido de dinitrógeno
óxidos
  grupo 1, 264-5
  grupo 10, 631, 684, 687
  grupo 11, 634, 635, 638, 690, 692
  grupo 12, 596, 640, 695, 696
  grupo 13, 313, 316, 317
  grupo 14, 150-1, 365-70, 373, 375-6
  grupo 15, 412-15, 417-19
  grupo 16, 453-7
  grupo 17, 448, 483-4
  grupo 18, 499
  grupo 2, 283-5
  grupo 3, 651
  grupo 4, 151, 341(C), 593, 599, 600(C), 601, 652
  grupo 5, 602, 602-3, 604, 605, 606, 655, 656
  grupo 6, 606, 608, 659(C), 660, 663
  grupo 7, 612, 614, 615, 616, 668, 669
  grupo 8, 595, 619, 623, 672, 673
  grupo 9, 624, 627, 680
  metales del bloque *f*, 749, 757, 758
óxidos de antimonio, 389, 419, 469(C)
óxidos de bismuto, 389, 419
óxidos de bromo, 483, 484
óxidos de cloro, 483-4
óxidos de cromo, 606, 608
óxidos de fósforo mixtos P(III)/P(V), 419
óxidos de germanio, 373, 375
óxidos de halógeno, 483-4
óxidos de metal(II) del bloque *d*
  conductividad eléctrica, 816-17, 816(F)
  Véase también elementos individuales
óxidos de molibdeno(IV)
  $[Mo_3(\mu_3\text{-}O)(\mu\text{-}O)_3(H_2O)_9]^{4+}$, 663(F)
  MoO_2, 663
óxidos de nitrógeno, 412-15
  Véase también emisiones de NO_x
óxidos de plomo, 341, 375-6, 381
óxidos de selenio, 456-7, 457(ER)
óxidos de teluro, 456, 457, 457(ER)
óxidos de vanadio, 602-3, 604, 605
óxidos de xenón, 499
óxidos dobles, 152
  Véase también óxidos metálicos mixtos
óxidos e hidróxidos anfóteros, 173-4
  agua como, 173, 217
  compuestos de metales del bloque *d*, 602, 627
  compuestos del grupo 13, 173, 290, 313, 316, 317
  compuestos del grupo 14, 174, 375, 376
  compuestos del grupo 15, 174
  compuestos del grupo 2, 173, 279, 285
  tendencias periódicas en las propiedades, 173-4
óxidos e hidróxidos de galio, 317
óxidos e hidróxidos de indio, 317
óxidos metálicos mixtos, 152, 316-17, 316(C)
  antimoniatos, 424
  compuestos de cobalto, 624-5
  compuestos de Hf y Zr, 655-6
  compuestos de hierro, 617, 618, 619
  compuestos de níquel, 631
  compuestos de titanio, 599
  compuestos de uranio, 757
  conductividad eléctrica, 816, 816(F)
óxidos metálicos tipo perovsquita
  deposición por CVD, 825
  usos, 824(T)
oxifluoruro de rutenio(VI), 671
oxigenasas, 843
oxígeno
  abundancia, 432, 433(F)
  abundancia de isótopos, 876

almacenamiento y transporte en sistemas biológicos, 837-43
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 28, 33, 435(T), 880
fuentes, 432
ozonizado, 488, 625
propiedades físicas, 435(T), 877, 879, 880, 883, 884, 886
símbolos del término para, 573(C)
términos de entalpía de enlace, 436(T)
usos, 433
Véase también dioxígeno
oxihemeritrina, 842, 842(F)
oxihemocianina, 839, 841(F)
oxihemoglobina, 839
oximioglobina, 839
oxoácidos de fósforo, 419-24
nomenclatura, 168(C), 420(T)
oxoácidos de nitrógeno, 415-17
oxoácidos de selenio, 462
oxoácidos de teluro, 462
oxoácidos y sales, 167
de azufre, 457-62
grupo 1, 265-6
grupo 13, 314-15, 316-17, 322
grupo 14, 368, 370-3, 373-5, 381
grupo 15, 415-17, 419-24
grupo 16, 457-62
grupo 17, 485-7
grupo 18, 499
grupo 2, 286
nomenclatura, 167, 168(C), 420(T), 458(T)
tendencias, 170-1
oxocloruro de manganeso(V), 613
oxocloruro de manganeso(VI), 613
oxocloruros de azufre, 451
oxofluoruros de azufre, 450
oxofluoruros de halógeno, 484-5
oxofluoruros de osmio, 671
oxofluoruros de xenón, 499
oxohaluros de cromo(VI), 606
oxohaluros de manganeso(VII), 612
oxohaluros de molibdeno(VI), 659
oxohaluros de niobio(V), 655
oxohaluros de nitrógeno, 405-6
oxohaluros de renio, 667
oxohaluros de tántalo(V), 655
oxohaluros de tecnecio, 667
oxohaluros de vanadio, 602, 604
oxohaluros
de metales del bloque *d*, 602, 606, 612, 655, 667
de nitrógeno, 405-6
de wolframio(VI), 659
grupo 15 (nitrógeno), 405-6
grupo 16, 450, 451
grupo 17, 484-5
grupo 18 (xenón), 499
grupo 6, 659
oxohidróxido de escandio, 598
oxosulfato de vanadio(IV), 604
ozónidos, 265, 350, 439, 439(F)
de fosfito, 439
de litio, 265
de potasio, 265
de sodio, 265
ozonizador, 438
ozono, 438-9
estructura, 439(F)
propiedades físicas, 887
reacciones, 438-9

P

paladio, 684-9
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 881
estados de oxidación, 540(T), 684
fuentes, extracción y usos, 647
hidrógeno absorbido por, 255, 647
metal, 684
propiedades físicas, 135(T), 650(T), 881, 884, 886
paladio(II), complejos ciano, 688
paneles solares, 341(C), 627(C)
par $[NAD]^+$/NADH, 846(F), 847
par ácido-base conjugada, 164
par $FAD/FADH_2$, 846(F)
par iónico aislado, atracción culombiana en, 152-3
par solitario de electrones estereoquímicamente activo, 43, 48, 449, 526
paracuot, *como agente de enfriamiento*, 678
paramagnetismo, 29, 579
parámetro de nucleofilia, 769
parámetros de activación
dados para diferentes complejos, 766(T)
determinación de, 765-6, 766(F), 787(C)
parámetros de enlace intramoleculares, determinación de, 7(C)
parámetros de Racah, 570, 576, 578
pares de bases adenina-timina (en el ADN), 250, 252(F)
pares de bases complementarias en ADN, 250, 252(F)
pares de bases en el ADN, 250, 252(F)
pares de bases guanina-citosina (en el ADN), 250, 252(F)
pares de Cooper de electrones, 817
pares solitarios de electrones, 26
efecto en el enlace, 391, 437
efecto en los momentos dipolares, 40
efectos estereoquímicos, 46, 48, 449, 452, 526
en orbitales híbridos, 103
estereoquímicamente inactivos, 46
paridad de orbitales, 30(C), 558(C)
partículas α, 55
bombardeo de núcleos con, 57
poder penetrante de, 55(F)
partículas β, 55
poder de penetración, 55(F)
patronita, 593
Pauling, Linus, 26, 37, 144, 555
Pearson, R. G., 187
pechblenda, 748
películas metálicas, deposición de, 823-4
pelos, 380, 826
penetración de orbitales atómicos, 17
pentacarbonilo de hierro, 49
pentacloruro de antimonio, 410
como aceptor de cloruro, 405, 410
pentacloruro de fósforo, 408
reacciones, 408(F)
pentafluoruro de antimonio, 410
como aceptor de fluoruro, 222, 224, 405
en superácidos, 224, 445
reacciones, 218, 362, 410
pentafluoruro de arsénico, 409
como aceptor de fluoruro, 222, 405, 409, 440
como oxidante, 440
reacciones, 218, 405, 409
pentafluoruro de bromo, 47, 479, 480(T), 481(T)
reacciones, 481
pentafluoruro de cloro, 479, 480(T), 481(T),
reacciones, 481
pentafluoruro de cromo, 607
pentafluoruro de fósforo, 407-8
asignación de grupo puntual, 87-8(ER)
forma molecular, 47, 87-8(ER)
pentafluoruro de iridio, 679
pentafluoruro de platino, 684
pentafluoruro de rodio, 679
pentafluoruro de rutenio, 673
pentafluoruro de tecnecio, 667
pentafluoruro de vanadio, 602
pentafluoruro de yodo, 479, 480(T), 481(T)
autoionización de, 481
pentahaluros
compuestos inerhalógeno, 480(T)
de molibdeno, 662
de niobio, 654-5
de osmio, 673
de renio, 667
de tántalo, 654-5
de uranio, 757
de wolframio, 662
metal, 478
pentaóxido de dinitrógeno, 412(T), 414(F), 415
pentlandita, 596, 647
pentóxido de diyodo, 484
reacciones, 366
pentóxido de fósforo, 418, 427
Véase también óxido de fósforo(V)
perbromatos, 487
de potasio, 487
percloratos, 267(ER), 487, 620
de amonio, 396
de hierro(III), 620
de litio, 290
de magnesio, 281(C), 290
de potasio, 487
de rubidio, producción de, 267(ER)
perfiles de energía de Gibbs
reacciones catalizadas, 787(F)
reacciones de sustitución de ligandos, 765
perfluoroalcanos, catálisis bifásica utilizando, 798
periodicidad, 20
permanganato de potasio, 595, 612, 612(C)
permanganato *Véase* ion manganato(VII)
permitividad
absoluta, 215
del vacío, 5, 176, 215
relativa, 214-15
dada para diferentes disolventes, 215(T), 218(T)

para el agua, 176, 215(T), 218(T)
variación con la temperatura, 215(F)
pernitruros, 401-2
perovsquita, 146, 152, 593
peróxido
grupo 1, 264
grupo 2, 285
peróxido de bario, 285
peróxido de calcio, 285
peróxido de estroncio, 285, 285(ER)
peróxido de hidrógeno, 442-5
enlace en, 391
estructura, 27(F), 443, 443(F)
producción de, 442, 442(F)
propiedades físicas, 443(T), 887
reacciones, 442, 444-5
reacciones redox, 444(ER)
usos, 443
peróxido de litio, 264, 265, 290
peróxido de magnesio, 285, 290
peróxido de sodio, 264
peroxoborato de sodio, 315, 443
peroxocarbonatos, 368, 444
peroxodisulfatos, como oxidantes, 469
perrenatos, 668
pertecnetatos, 668
peryodatos, 487, 489
pesticidas, 518, 521(C)
pH, relación con constantes de equilibrio, 164(C)
picos satélite (en espectros de RMN), 72, 72(F), 550(C)
piedra caliza, 276, 278(C)
piedras preciosas, 275-6, 296, 339, 346(C)
artificiales, 652
pigmentos, 341, 428, 434, 446(C), 595, 596, 600(C), 608, 695
antocianina, 459(C)
blancos, 820
Véase también opacadores; dióxido de titanio; circón; óxido de circonio(IV)
de película delgada, 311(C)
en cerámica, 627(C), 635, 638, 819-20
fotosensibles, 311(C)
películas delgadas, 311(C)
pila de super-hierro, 618(C)
pila Leclanché, 595, 595(F)
pila seca, 595, 595(F), 596, 618(C)
pirámide de base cuadrada, bipirámide trigonal convertida en, 73, 73(F), 528
pirita de hierro, 432-3, 595, 623
pirolusita, 151, 594, 616
pirotecnia, 277, 278, 296
pirovanadatos, 603, 603(F)
pirrotita, 647
pizarras de alumbre, 322
placas de yeso,287(C)
Planck, Max, 4,6
plano de corte, 151
plano de simetría
ausencia en moléculas quirales, 97
(σ_h/σ_v), 80, 83(ER)
reflexión en, 80-1
plano especular, 80-1
planos nodales, orbital atómico, 13, 14(F)
plantas, cianuro de hidrógeno en, 379(C)
plastocianinas, 844, 845(F)
plata, 689-94
abundancia de isótopos, 876
comparada con cobre, 689-90
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 881
de ley, 139
estados de oxidación, 540(T), 689-90
fuentes, extracción y usos, 647-8
metal, 689-90
niquelada, 596
núcleos activos en RMN, 651
potencial de reducción estándar, 196(T), 208, 885
propiedades físicas, 135(T), 650(T), 690(T), 881, 884, 886
reciclado de, 690(C)
platino, 684-9
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 881
estados de oxidación, 540(T), 684
fuentes, extracción y usos, 647
metal, 684
nativo, 647
núcleo activo en RMN, 550(C)
propiedades físicas, 135(T), 650(T), 881, 884, 886
platino(II), ion tetracloro, 48
modos vibracionales, 94(F)
plomo
abundancia, 339(F)
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 342(T), 881
estructura, 135(T), 136
extracción de, 210, 339
minerales/menas, 210, 339
propiedades físicas, 135(T), 342(T), 877, 879, 881, 884, 886
reactividad, 353
reciclado de, 339(C)
rojo, 341, 376
términos de entalpía de enlace, 343(T)
toxicidad, 344(C)
usos, 341
plomo(II), ion acuo, 381
plomo-206, 56(F), 57(T)
plomo-210, 56(F), 57(T)
plomo-214, 56(F), 57(T)
plumbano, 355
plumburos, 358
plutonio, 62(T)
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 882
diagrama de potencial, 758(F)
estados de oxidación, 743(T), 758
isótopo de vida más larga, 755(T)
masa crítica, 756
metal, 756
propiedades físicas, 742(T), 882
rango de número de masa, 876
separación del uranio, 181(C), 218
síntesis de, 748
pnictógenos, 21(T)
Véase también grupo 15
poder de penetración, de emisiones nucleares, 55(F)
polarímetro, 96, 96(F)
polarizabilidad de átomos o moléculas, 155
polarización de enlaces, y fuerza de ácidos, 172
poli(nitruro de azufre), 464
poliarseniatos condensados, 424
policationes de mercurio, 695
poliéteres, 268
cíclicos, 268
Véase también éteres corona
polifosfatos, 286, 422
polihidrofullerenos, 349-50
polimerización de alquenos, 802, 803(F)
polimerización estereoespecífica de alquenos, 507, 512(C)
polimerización por metátesis con apertura de anillo, 730, 790(F)
polimerización por metátesis de dieno acíclico, 790(F)
polimerización, disolventes para, 231(C)
polímero Kel-F, 361
polímeros atácticos
producción de, 734(C)
significado del término, 802(N)
polímeros de fosfaceno, 425
polímeros isotácticos
producción de, 734(C), 802
significado del término, 802(N)
polímeros regulares estereoquímicamente, producción de, 512(C)
polímeros sindiotácticos
producción de, 734(C)
significado del término, 802(N)
polimorfismo
dióxido de silicio, 150, 369(F)
hidróxido de zinc, 640
hielo, 162
metales, 134, 136
nitruro de silicio, 381
óxido de fósforo(V), 418-19
óxido de rodio(III), 680
sílice, 369, 369(F)
sulfuro de zinc, 150, 151
yoduro de plata(I), 692
polioxometalatos, 602, 660
polipéptidos, 830-1
poliseleniuros, 447
polisulfanos, 445-6
polisulfuros, 446-7
politelururos, 447
politionatos, 461-2
polonio, 432
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 435(T), 881
isótopos, 56(F), 57(T), 432
propiedades físicas, 435(T), 879, 881, 884
rango de número de masa, 876
polvo de hierro, fabricación de, 710(C)
porfirinas «valla», 839
porfirinas y derivados, 288, 288(F)
en hemoglobina y mioglobina, 837-9, 838-9
y modelo de Kepert, 542
posiciones
axiales, 49
ecuatoriales, 49
positrón, 55
potasa, producción de, 258(C)

potasio
abundancia de isótopos, 876
aspecto del metal, 261
color de la llama, 261
como nutriente vegetal, 259
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 260(T), 880
fuentes, 257
isótopo radiactivo, 261
producción de, 258, 259
propiedades físicas, 24(F), 135(T), 260(T), 877, 879, 880, 883, 884, 885
radio metálico, 135(T), 137(ER)
reacción con agua, 238, 262
potencial de célula estándar, 194
cálculo de, 195, 195(ER)
determinación experimental de, 194
relación con el potencial de célula, 196-8
potenciales de reducción estándar, 195
compuestos y complejos de metales del bloque *d*, 601, 604(F), 606(F), 610, 612, 617, 621, 626, 638, 659, 678(F), 689
dados para diferentes semicélulas
en amoniaco líquido, 221(T)
en disolución acuosa, 196(T), 221(T), 885-7
determinación de, 195
en diagramas de potencial, 204
factores que afectan a la magnitud, 208-9, 588-9
lantánidos, 749, 885
limitaciones, 198, 385
metales del bloque *d*, 537(T), 612, 634, 651, 652, 667(F), 690, 695(T), 885
iones M^{2+} de la primera fila, 589(T), 695(T)
metales del grupo 1, 196(T), 221(T), 260(T), 885
metales del grupo 13, 196(T), 297(T), 322-3, 885
metales del grupo 14, 342(T), 381
metales del grupo 2, 196(T), 278(T), 885
notación, 197(C)
potencial de célula estándar calculado a partir de, 195(ER)
Véase también en elementos individuales, propiedades físicas
potenciales de reducción
cadena de transferencia de electrones mitocondrial, 846(F)
dependencia de las condiciones de célula, 197-9
dependencia del pH, 198(ER)
efecto de la formación de complejo en, 202
efecto de la precipitación en, 199-202
metales del bloque *d*, primera fila, 538(ER)
proteínas de hierro-azufre, 848
relación con los potenciales de reducción estándar, 197-8
Véase también potenciales de reducción estándar
praseodimio
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 881
propiedades físicas, 742(T), 745(T), 881
precipitación
efecto de disolventes no acuosos, 218-19
potenciales de reducción afectados por, 199-202
Véase también compuestos moderadamente solubles
precursores del catalizador, 678, 786
preequilibrio, 772
prefijo μ (para átomos puente), significado de la notación, 172(N)
prefijo η, significado de la nomenclatura, 248(C), 503(C)
Premios presidenciales de Química Verde de EEUU, 228(C), 386(C)
presión estándar, 136(N), 194(N)
presión unidades, 23(C), 136(N)
principio *aufbau*, 21-2, 21(ER)
aplicaciones, 29, 31(F), 33, 108, 112, 115, 142
principio de ácidos y bases duros y blandos (HSAB), 187-8
principio de electroneutralidad, 171, 539
de Pauling, 539
metales del bloque *d*, 540-1
principio de exclusión de Pauli, 21, 573(C)
principio de Franck-Condon, 780
principio de incertidumbre, 6
de Heisenberg, 6
principio de Le Chatelier, 172, 178
principio de los topes (en las reglas de Wade), 716
aplicación, 716(ER)
principio HSAB (ácidos y bases duros y blandos), 187-8
principio isolobal, 329(C), 358, 714
aplicaciones, 716
principios *Véase* leyes y principios
prisma trigonal
con dos topes, 547(F)
con un tope, 546(F)
relación con octaedro, 545, 625(C)
problemas medioambientales
agentes para el deshielo de carreteras, 259
capa de ozono, 362(C), 438, 474(C)
CFC (clorofluorocarbonos), 362(C)
compuestos de bromo, 474(C)
compuestos de organoestaño, 521(C)
contaminantes troposféricos, 414(C)
efecto invernadero, 355(C), 367(C)
emisiones de dióxido de azufre, 278(C)
emisiones de NO_x, 414(C), 805
emisiones de vehículos, 241(C), 414(C), 646(C)
emisiones volcánicas, 456(C)
eutrofización, 421(C)
fertilizantes fosfato, 421(C)
«lluvia ácida», 415, 454(C)
peligro para la salud del radón, 493
residuos de cianuro, 647(C)
riesgos para la salud por mercurio, 648(C)
proceso (fabricación de acero) de arco eléctrico de Siemens, 138(C)
proceso BASF del ácido acético, 793
comparado con el proceso Monsanto, 794(T)
proceso Bayer, 293-4
proceso Bessemer (fabricación de acero), 138(C)
proceso cooperativo, O_2 y grupos hemo, 837
proceso Czochralski, 143(C), 821
proceso de contacto para la producción de SO_3, 455, 459, 805
proceso de hidroformilación, 244, 795-6
catalizadores para, 722(C), 789, 795, 797-8, 797(T)
efecto del ángulo de mordedura del ligando, 789
proceso de metanación, 801(T)
proceso de oxígeno básico (fabricación de acero), 138(C)
proceso de pudelación (para hierro forjado), 138(C)
proceso Downs, 192, 227, 229, 257-8
cloro producido por, 192, 471
líquidos iónicos en, 227, 229, 258
reacciones redox, 258
reacciones redox en, 192
sodio producido por, 192, 257-8
proceso Frasch, 433, 433(F)
proceso Haber, 238, 395-6, 804-5
catalizadores, 395, 396, 801(T), 804, 805
proceso Haber-Bosch, 416, 801(T)
proceso Mobil-Badger (para la alquilación de compuestos aromáticos), 807
proceso Mond, 596
proceso Monsanto del ácido acético, 793-4
catalizadores utilizados, 470(C), 722(C), 793, 794
comparado con el proceso BASF, 794(T)
etapas de reacción, 721, 799
proceso MTG (metanol a gasolina), 807
proceso MTO (metanol a olefinas), 807
proceso oxo (para la hidroformilación de alquenos), 795-6
proceso Pilkington (flotación de vidrio), 341
proceso Raschig, 397
proceso Rochow, 518
proceso Sasol, 803
proceso Solvay, 266, 267(F), 277, 283
amoniaco en, 396
proceso Tennessee-Eastman del anhidrido acético, 794, 795(F)
catalizador para, 470(C), 722(C)
proceso termita, 301
proceso Wacker (para acetaldehído), 787-8, 788(F)
procesos (industriales) de crecimiento de la cadena carbonada, 803-4, 807
procesos de desulfuración, 278(C), 286, 453, 662(C)
de gases efluentes, 278(C)
procesos de intercambio, en disolución, 73
procesos de transferencia de electrones, 777-82
mecanismo de esfera externa, 777, 779-82
mecanismo de esfera interna, 777-9
técnicas experimentales para estudiar, 778(C)
procesos industriales
fabricación de acero, 138(C)
fusión por zonas, 143(C)
proceso BASF del ácido acético, 793, 794(T)
proceso Bayer, 293-4
proceso Czochralski, 143(C), 821
proceso de contacto para la producción de SO_3, 455, 459, 805

proceso Downs, 257-8
proceso Frasch, 433, 433(F)
proceso Haber, 238, 395-6
proceso Haber-Bosch, 416
proceso Mobil-Badger (para la alquilación de compuestos aromáticos), 807
proceso Mond, 596
proceso Monsanto del ácido acético, 470(C), 721, 722(C), 793-4, 794(T)
proceso MTG, 807
proceso MTO, 807
proceso oxo (para la hidroformilación de alquenos), 795-6
proceso Pilkington, 341
proceso Raschig, 397
proceso Rochow, 518
proceso Sasol, 803
proceso Shell de olefinas superiores, 797
proceso Solvay, 266, 267(F), 277, 283
proceso Tennessee-Eastman del anhidrido acético, 470(C), 722(C), 794, 795(F)
proceso Wacker, 787-8, 788(F)
purificación de silicio, 143(C)
promecio
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 881
propiedades físicas, 742(T), 745(T), 881
rango de número de masa, 876
promecio-147, 747
propiedades anómalas
de hidruros, 246, 247(F), 394
de metales del grupo 1, 260
del flúor, 471
energías de ionización, 23, 298(C)
propiedades ópticas, hidruros de itrio, 253(C)
propileno, hidroformilación de, 789
propilenos, polimerización de, 512(C), 734(C), 802
protactinio
aislamiento de, 748
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 882
estados de oxidación, 743(T)
isótopo de vida más larga, 755(T)
metal, 755
propiedades físicas, 742(T), 882
rango de número de masa, 876
protactinio-231, 748, 755(T)
protactinio-234, 56, 57(T)
protección anódica del acero, 140, 201(C)
protección catódica del acero, 201(C)
proteína de hierro-molibdeno (en nitrogenasa), 850-1, 850(F)
proteína de molibdeno-hierro (en nitrogenasa), 850-1, 850(F)
proteína de Rieske, 848, 849(F)
proteína de transporte de óxido nítrico, 840(C)
proteínas, 831-2
grupos prostéticos en, 831-2
proteínas azules de cobre, 844-5
proteínas de hierro, 837-9, 841-3, 847-51
proteínas de hierro hemo, 837-9
proteínas de hierro-azufre, 847-51
estudios con modelos, 851
Véase también ferredoxinas; hidrogenasas; nitrogenasas; rubredoxinas
proteínas globulares, 831
proteínas que contienen cobre, 839-41, 844-5
protio (H), 237
propiedades, 237(T)
Protocolo de Kyoto, 367(C)
Protocolo de Montreal, 266(C), 362(C)
protón, 1-2, 236
hidratado, 163, 236
propiedades, 2(T), 53
prototipos estructurales, 146-52
anticuprita, 641
antifluorita, 149
anti-ReO_3, 263(F)
arseniuro de níquel (NiAs), 402, 403(F)
blenda de zinc (ZnS), 149-50
$CdI_2/CdCl_2$, 151
cloruro de cesio (CsCl), 149
cooperita (PtS), 635(F)
β-cristobalita (SiO_2), 150-1
cuprita (Cu_2O), 638
fluorita (CaF_2), 149
K_2GeF_6, 614
K_2MnF_6, 614
K_2PtCl_6, 614, 685
óxido de renio(VI) (ReO_3), 598(F)
perovsquita ($CaTiO_3$), 152
rutilo (TiO_2), 151
sal de roca (NaCl), 148
trirrutilo, 424(F)
wurtzita (ZnS), 151
yoduro de bismuto(III), 605
prueba de alcoholemia, 607
PSEPT (teoría de los pares de electrones del esqueleto poliédrico), 715
aplicaciones, 715-16(ER)
Véase también reglas de Wade
pseudohalógenos, 379, 400
pseudometales, 464
pseudorrotación de Berry, 73, 73(F), 407, 776
PTFE (politetrafluoroetileno), 361
puente salino, 194
puentes carboxilato, en complejos metálicos del bloque *d*, 665, 670, 679, 682, 683(F)
puentes cianuro, 620, 621(F)
puentes cloro, 628, 669, 670(F)
puentes de azufre, 639
puentes de bromo, 638, 639(F)
puentes de flúor, 364, 410, 451, 478, 496, 604, 655, 659
puentes de hidrógeno *Véase* átomos de hidrógeno puente
puentes de oxígeno, 369, 370, 419, 421-2, 842
en compuestos de metales del bloque *d*, 620, 660, 673-4
puentes fosfuro, 723
puentes nitruro, 674-5
puntos de ebullición
elementos del grupo 18, 135(T)
gases líquidos, 817
hidruros del bloque *p*, 246, 247(F), 355(F), 394, 394(T)
metales del bloque *d*, 597(T), 650(T)
Véase también en elementos individuales, propiedades físicas
puntos de fusión, 137
elementos del grupo 18, 135(T)
elementos metálicos, 135(T)
haluros de zinc, 640(F)
hidruros del bloque *d*, 246, 247(F), 394(T)
metales del bloque *d*, 135(T), 597(T), 646, 650(T)
óxidos metálicos del grupo 2, 284(F)
Véase también en elementos individuales, propiedades físicas
purificación
del agua, 265, 322, 340(C), 373, 439, 443(C), 484, 612(C)
del aire, 265
púrpura de Casio, 648

Q

quelato, significado del término, 183
quilate (contenido en oro), 648
química bioinorgánica, 830-62
química de coordinación aplicada, 830-62
química verde, 228(C), 386(C), 786
quimioluminiscencia, 393
quimioselectividad, en la reacción de hidroformilación, 797(T), 798
quimisorción, 801
quinonas, como mediadores en la cadena de transferencia electrónica, 847

R

racemización, de complejos octaédricos, 776-7
radiación monocromática
en difracción de rayos X, 146(C)
en polarimetría, 96
radiación γ, 55
poder de penetración de, 55(F)
radiactividad, 55-7
unidades, 57
radiadores de acumulación nocturna, 284(C)
radical, 26
difluoruro de nitrógeno, 405
radicales nitrosilo, efectos medioambientales, 805
radio
como producto de desintegración radiactiva, 56(F), 57(T), 275
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 278(T), 881
propiedades físicas, 278(T), 881
rango de número de masa, 876
radio covalente de un átomo, 27
dado para diferentes elementos, 877-8
Véase también en elementos individuales, propiedades físicas
radio de Bohr, 6
radio-226, 56(F), 57(T)
radiolisis de pulsos, 778(C)
radios de van der Waals, 27
dados para diferentes elementos, 877-8
elementos del grupo 18, 135(T), 878
radios iónicos, 144-5
dados para diferentes elementos, 145(C), 177(T), 877-8
elementos del bloque *p*, 177(T), 877-8
elementos del bloque *s*, 177(T), 877
metales del bloque *d*, 878
metales del bloque *f*, 742(T)

en silicatos, 370(F)
relaciones, 145(C)
tendencia periódica, 145-6, 146(F)
Véase también en elementos individuales, propiedades físicas
radios metálicos, 136-7
dados para diferentes elementos, 135(T), 877-8
elementos del bloque *p*, 135(T), 877-8
elementos del bloque *s*, 135(T), 877
metales del bloque *d*, 135(T), 597(T), 878
metales del bloque *f*, 742(T)
tendencia para metales del bloque *s* y *d*, 536(F)
y número de coordinación, 137
Véase también en elementos individuales, propiedades físicas
radón
configuración electrónica en el estado fundamental, 17, 18(T), 495(T), 881
fuentes, 56(F), 493
propiedades físicas, 24(F), 135(T), 158(F), 495(T), 881
rango de número de masa, 876
radón-222, 56(F), 56(ER), 57(T), 492
rayón, 637
RCM (metátesis con cierre de anillo), 730, 790(F)
reacción cruzada en el mecanismo de esfera externa, 780
reacción de desplazamiento del gas de agua, 239, 366
catalizadores, 239, 722(C), 801(T)
reacción de Fischer-Tropsch, 803-4
catalizadores para, 756, 803
reacción de Heck, 228, 722(C)
reacción permanganato-oxalato, 613
reacciones (nucleares) de reproducción, 60
reacciones de autointercambio, 779-80
reacciones de Diels-Alder, 227, 438, 728
reacciones de Friedel-Crafts, 228, 307, 309, 310-11
reacciones de intercambio de agua, para complejos octaédricos de metales del bloque *d*, 770-2
reacciones de intercambio isotópico, 63, 770, 777
reacciones de metátesis, 254
de alqueno (olefina), 730, 789-90
ejemplos (con abreviaturas), 730, 790(F)
Véase también metátesis de alquenos (olefinas)
reacciones de redistribución, 73
reacciones de transmetalación, 504, 509, 511
reacciones en cadena ramificada
combustión de hidrógeno, 242
fisión nuclear, 58-9
reacciones exotérmicas, disociación de haluros de hidrógeno en disolución acuosa, 169
reacciones explosivas, 242, 449(F), 461, 486
reacciones inducidas por la luz, 242
reacciones redox
complejos del bloque *d*, 656, 656(T), 657(F)
en amoniaco líquido, 221
en células electrolíticas y galvánicas, 192
en el proceso Downs, 192, 258
en sistemas biológicos, 843-54
haluros del grupo 15, 411(ER)
metales del bloque *d*, 610
metales del grupo 13, 322-3
peróxido de hidrógeno, 444(ER)
seguimiento con trazadores isotópicos, 777
reactivo de Collman, 711
reactivo de Nessler, 696
reactivos de Grignard, 509-10
ejemplos de uso, 511-12, 514, 524, 526, 527
enantioméricamente puros, 510
preparación de, 509
reactores nucleares
agentes de transferencia de calor, 494
barras de control, 60, 296, 645
desastre de Chernobyl, 60(C)
moderadores, 60, 237
refrigerantes, 259
revestimiento de barras de combustible, 645
realgar, 387, 428, 433
reciclado
de aluminio, 276(C), 294(F)
de cobre, 595(C), 596
de cromo, 594(C)
de estaño, 339(C)
de hierro y acero, 138-9(C)
de magnesio, 276(C)
de níquel, 596(F)
de oro, 690(C)
de plata, 690(C)
de plomo, 339(C)
recipientes de almacenaje de hidrógeno, 240(C), 251, 647, 749
recubrimientos resistentes al desgaste, 820(T), 824
recuento de electrones
para compuestos cluster de borano, 328
para compuestos organometálicos de metales del bloque *d*, 569-70, 715(T), 716-19
para iones de Zintl, 359, 403(ER)
para iones de Zintl heteroatómicos, 403(ER)
para organometálicos del bloque *d*, 708
Véase también regla de los dieciocho electrones; recuento total de electrones de valencia; reglas de Wade
recuento de electrones de valencia
dado para diferentes esqueletos de cluster, 717(T)
del cluster de Mingos, 716
Véase también esquemas de recuento total de electrones de valencia
en compuestos organometálicos del bloque *d*, 570, 716-19
valores para diferentes ligandos, 570, 708
Véase también regla de los dieciocho electrones; esquemas de recuento total de electrones de valencia
red cúbica centrada en el cuerpo (bcc), 134
red cúbica centrada en las caras (fcc), 133, 133(F), 261(ER)
ejemplos, 148, 148(F)
red cúbica con empaquetamiento compacto (ccp), 132, 151
celda unidad, 132-3, 133(F), 261(ER)
huecos intersticiales en, 133-4, 401
red cúbica simple, 134
red de anticuprita, 641
red de antifluorita, 149
red de cloruro de cadmio, 151
red de cooperita (PtS), 635(F)
red de cuprita (CuO), 596, 638
red de fluorita (CaF_2), 149, 470
red de óxido de renio(VI) (ReO_3), 598(F)
red de sal de roca (NaCl), 148, 148(F)
defectos en, 159(F)
red de trióxido de renio, 668
red de trirrutilo, 424, 424(F)
red de yoduro de bismuto(III), 605
red de yoduro de cadmio, 151
red de β-cristobalita (SiO_2), 150-1, 369
red hexagonal con empaquetamiento compacto (hcp), 132
celda unidad, 133(F)
huecos intersticiales en, 133-4, 402
red tipo diamante, 149, 152
redes de empaquetamiento no compacto, 134
redes en estado sólido, defectos en, 158-9, 813-15
redes iónicas, 146-52
reducción, 192
cambio en el estado de oxidación, 193
reformado catalítico de hidrocarburos, 801(T)
regioselectividad, en la reacción de hidroformilación, 795, 797(T), 798
regla de Bell, 170-1
regla de los 18 electrones *Véase* regla de los dieciocho electrones
regla de los dieciocho electrones, 36, 569-70, 707-9
aplicaciones, 569(ER), 683, 708-9(ER), 712, 719
limitaciones, 570, 707
regla de no cruzamiento, 575
regla de selección de espín, 571
regla de selección de Laporte, 538, 571
regla de Trouton, 246
regla del número atómico efectivo, 569
Véase también regla de los dieciocho electrones
regla del octeto, 36, 36(ER)
Véase también regla de los dieciocho electrones
Regla del Pentágono Aislado (para fullerenos), 348
reglas
Cahn-Ingold-Prelog (para nombrar compuestos quirales),, 96(C), 551(C)
de Bell, 170-1
de Hund, 21, 555, 573(C), 574(C), 745
aplicaciones, 555, 745
limitaciones, 573(C)
de los dieciocho electrones, 36, 569, 707-8
de no cruzamiento, 575
de recuento de electrones del cluster de Mingos, 716
de relación de radios, 145(C)
de selección de espín, 571
de selección de Laporte, 538, 571
de selección de las transiciones electrónicas, 5, 571, 574
de selección para modo activo en IR, 91, 550(F)
de Slater, 19(C), 38, 145
de Trouton, 246
de Wade, 328, 358, 714-15

del octeto, 36, 36(ER)
Regla del Pentágono Aislado (para fullerenos), 348
styx (para hidruros de boro), 124(N), 327(N)
Véase también leyes y principios
reglas de Wade, 328, 358
aplicaciones
boranos, 328(ER), 330(ER)
carbaboranos, 333(ER)
carbonilos, 714-15, 715-16(ER)
germaniuros/plumburos/estanuros, 358, 359, 360, 361
iones de Zintl, 359, 360, 403(ER)
deltaedro precursor para, 330(F), 333-4
enfoque PSEPT, 715
aplicación, 715-16(ER)
principio de los topes, 716
aplicación, 716(ER)
relación con el enfoque OM, 329(C)
relación isolobal, 714
Véase también PSEPT
relación de Broglie, 6
relación de Planck, 4
relación lineal de energía libre, 773
relaciones diagonales
berilio y aluminio, 289, 290
litio y magnesio, 260, 288-90
relaciones isoelectrónicas, fosfato de boro, 313(ER)
relaciones redox, representación gráfica de, 205-8
relajación cuadrupolar (en RMN), 66(C)
reloj atómico de cesio, 260(C)
renio, 666-71
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 881
diagrama de potencial, 667(F)
estados de oxidación, 540(T), 666-7
fuentes, extracción y usos, 647
metal, 666-7
propiedades físicas, 135(T), 650(T), 881
representación de espacio lleno de redes, 133(F), 134, 148(F)
representación de Kotani, 584
representación de redes de bolas y barras, 132, 133(F), 148(F), 149(F), 150(F), 151(F), 152(F)
reprocesado de combustible nuclear, 61, 181(C), 218, 481, 677
repulsión culombiana, electrones apareados, 560
resinas de intercambio iónico, 265
iones acuosos del grupo 1 adsorbidos en, 268
resistividad eléctrica, 141
grafito frente a diamante, 345
variación con la temperatura, metales comparados con semiconductores, 141
resonancia de espín electrónico *Véase* ESR
resonancia magnética de imagen, 74(C), 493
resonancia magnética nuclear *Véase* RMN
resonancia paramagnética electrónica (EPR) *Véase* ESR
respiradores, 265, 366
retardadores de llama, 296, 341, 469(C), 640
de boro, 296
de estaño, 341, 389, 469(C)
de fósforo, 389, 469(C)
de halógeno, 469(C), 471, 474(C)
retrocesión de carga electrónica, 701, 704(F)
Véase también modelo Dewar-Chatt-Duncanson
Rhodnius prolixus (insecto hematófago), 840(C)
riesgos para la salud, isótopos radiactivos, 60(C)
roca fosfórica (mena), 387, 421(C), 593
roca lunar, 593, 623, 645
rodio, 679-84
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 881
estados de oxidación, 540(T), 679
fuentes, extracción y usos, 647
metal, 679
núcleos activos en RMN, 550(C), 649
propiedades físicas, 135(T), 650(T), 881, 884
rodio(III), anión hexaacuo, 680
roentgenio, 61(N), 62(T)
rojo de Ucrania, 620
ROM (metátesis con apertura de anillo), 790(F)
ROMP (polimerización por metátesis con apertura de anillo), 730, 790(F)
roscoelita, 593
rotación específica de luz polarizada en un plano, 96
rubidio
abundancia de isótopos, 876
aspecto del metal, 261
color de la llama, 261
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 260(T), 881
fuentes, 257
producción del metal, 258, 259
propiedades físicas, 24(F), 135(T), 260(T), 877, 879, 881, 883, 884, 885
reacciones, 262
rubíes, 296, 608
rubredoxinas, 847-8, 847(F)
rueda de colores, 539(T)
rusticles, 619(C)
rutenatos, 672
rutenio, 671-9
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 881
estados de oxidación, 540(T), 671
fuentes, extracción y usos, 647
metal, 671
propiedades físicas, 135(T), 650(T), 881, 884
rutenio-106, 677
rutenio(II), anión hidruro, 254, 676
rutenio(II), catión hexaacuo, 677
rutenio(II), catión hexaamino, 676
rutenio(II), complejos dinitrógeno, 677
rutenio(II), complejos nitrosilo, 677
rutenio(III), complejos halo, 676
Rutherford, Ernest, 55
rutherfordio, 62(T)
síntesis de, 61
rutilo, 151, 593, 600(C)

S

sal de roca, 148, 257, 470
sal de Zeise, 688(C), 689
estructura, 725(F)
formación de, 725
sal roja de Wolffram, 685
sal verde de Magnus, 687-8
sales aromáticas, 396
sales de amonio, en estado sólido, 396-7
sales de dicromato(VI), 606, 607
sales de hidrazinio, 397-8
sales de manganato(IV), 614
sales de manganato(V), 613
sales de manganato(VI), 613
sales de manganato(VII), 612
reacciones, 612-13
sales de naftaluro, como reductores, 711
sales de nitrato, 416-17
eliminación de aguas residuales, 417(C)
sales de nitrito, 388, 415
eliminación de aguas residuales, 417(C)
sales de potasio, recursos y demanda, 258(C)
sales de Tutton, 605, 635, 677
sales dobles, haluros lantánidos, 749
sales Epsom, 277
sales fundidas, 227
aplicaciones, 227, 258
como disolventes, 227
reacciones en, 229-30
sales halo de rodio(IV), 680
sales halo de rodio(V), 679
sales iónicas
solubilidad, 174-8
transferencia del agua a un disolvente orgánico, 215-16
salmuera
electrólisis de, 266(C)
extracción de elementos a partir de, 257
samario
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 881
propiedades físicas, 742(T), 745(T), 881
sarín (gas nervioso), 388(C)
Saturno, hidrógeno líquido en el centro de, 239(C)
scheelita, 646
seaborgio, 62(T)
secuencia de nucleofilia para la sustitución, 769
selenio
abundancia, 433(F)
abundancia de isótopos, 876
alótropos, 441
cadenas Se_∞, 95, 95(F)
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 435(T), 881
en sistemas biológicos, 830
fuentes, 433
preparación de, 441
propiedades físicas, 435(T), 877, 879, 881, 883, 884
química en disolución acuosa, 464-5
reacciones, 218, 442
términos de entalpía de enlace, 436(T)
usos, 434, 434(C)

seleniuro de arsénico, usos, 434(C)
seleniuro de cadmio(II), 648, 695
seleniuro de hidrógeno, 445
  disociación en disolución acuosa, 170
  propiedades físicas, 247(F), 445(T)
seleniuros de fósforo, 427
semicélulas electroquímicas, 193-4
semicélulas/semirreacciones, 193-4
  en diagramas de potencial, 203-4, 205(ER)
  potenciales de reducción estándar dados, 196(T), 885-7
  signo de los potenciales de reducción estándar para, 195
semiconductores, 143-4
  compuestos de metales del bloque *d*, 600(C), 601, 619, 648, 695
  dopaje de, 143-4, 296, 389, 821, 823
  elementos y compuestos del grupo 14, 143-4, 364, 375(C), 378, 514(C), 820(T), 821, 822-3
  estructuras cristalinas, 152
  extrínsecos (tipo n y p), 143-4
  intrínsecos, 143
  purificación de silicio para, 143(C), 356, 821
  resistividad eléctrica, 141
  semiconductores III-V, 514(C), 822-3
  teoría de bandas para, 142(F), 143
  Véase también arseniuro de galio; silicio
semiconductores con espacio interbandas directo, 514(C)
semiconductores con espacio interbandas indirecto, 514(C)
semiconductores de tipo n, 144, 375(C), 378, 823
semiconductores de tipo p, 144, 378, 821
semiconductores extrínsecos, 143-4
semiconductores III-V, 514(C), 822-3
semiconductores intrínsecos, 143
  estructuras cristalinas, 152
semimetales, 173(F), 338
separación de energía de orbitales *d*
  en un campo cristalino octaédrico (Δ_{oct}), 558-9, 559(T), 560(F), 563(F)
  en un campo cristalino tetraédrico (Δ_{tet}), 562, 563(F)
separación *s-p*, 33-5, 34(F)
serie de Balmer, 4, 4(F), 5(F)
serie de Brackett, 4-5
serie de Irving-Williams, 587-8
serie de Lyman, 4, 4(F), 5(F)
serie de Paschen, 4-5
serie de Pfund, 4-5
serie espectroquímica de ligandos, 559, 560
series de desintegración radiactiva, 56
serina, 831(T)
sesquihidrato, 286
SHOP (proceso Shell de olefinas superiores), 797
siderita, 138(C), 595
sideróforos, 834, 835(F)
silano, 247(F), 354, 355
  comparado con metano, 343, 354
  estructura, 82(F)
  preparación de, 219, 354
  puntos de ebullición, 355(F)
silicatos, 339, 341, 370-3
  de calcio, 371
  de sodio, 267
  estructuras, 370, 372(F)
sílice, 369-70
  polimorfos, 369, 369(F)
  usos, 340
  Véase también dióxido de silicio
silicio
  abundancia, 339, 339(F)
  abundancia de isótopos, 876
  como semiconductor, 143-4, 341(C), 820(T), 821
  comparado con arseniuro de galio como semiconductor, 514(C)
  configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 342(T), 880
  dopaje de, 143-4, 821
  en sistemas biológicos, 830
  estructura, 149
  estructura de red, 149, 152
  extracción de, 339
  propiedades físicas, 342(T), 877, 879, 880, 884
  pureza elevada (para semiconductores), 143(C), 356, 821
  purificación de, 143(C), 356
  reacciones, 353, 353-4(ER), 356
  términos de entalpía de enlace, 343(T)
  usos, 143-4, 340-1, 341(C), 820(T)
siliciuros, 358
  de hierro, 358
  de magnesio, 358
siliconas, 376-7, 518
  aplicaciones, 377(C)
  estructuras, 376
silicosis, 341
sililenos, 519
silvanita, 433, 647
silvinita, 257
silvita, 257, 470
símbolos
  dados, 867-8
  de los términos, 572-4(C)
simetría molecular, 79-99
SIMS (espectrometría de masas de iones secundarios), 800(C)
singletes, 572(C)
síntesis asimétrica, 733(C), 791
sistema de disolventes en dos fases, 180, 181(C)
sistema de propulsión de iones, 494(C)
sistema óxido de cerio(IV)/óxido de cerio(III) en convertidores catalíticos, 806
sistemas biológicos
  ADN, 250, 252(F), 423(C)
  clorofilas, 277, 288, 288(F), 830
  elementos traza en, 288, 595, 596, 614, 646, 830, 831(T)
  enlace de hidrógeno en, 250, 252(F)
  fijación del nitrógeno, 850
  fosfatos en, 423(C), 830
  hierro en, 595, 618, 623(C)
  monóxido de nitrógeno en, 413(C)
  transferencia de electrones en, 782
sistemas conjugados, en cables moleculares, 729(C)
sistemas de transferencia de electrones, en sistemas biológicos, 831(T), 843-54
sistemas electrocrómicos, 601, 631, 659(C), 660, 820(T)
sistemas magnéticamente diluidos, 584
sistemas SQUID (dispositivo superconductor de interferencia cuántica), 579, 819
skuterudita, 595
Smalley, Richard, 1, 348
S-metolaclor (herbicida), 733(C)
smithsonita, 596
sobrepotencial, 195
  en la electrólisis de HCl, 489(ER)
sodalita, 446(C)
sodio
  abundancia de isótopos, 876
  aspecto del metal, 261
  color de la llama, 261
  como agente desecante, 262
  configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 260(T), 880
  eliminación del exceso, 262-3
  en amoniaco líquido, 219, 220, 722
  fuentes, 257
  potencial de reducción estándar, 208, 885
  producción de, 192, 257-8, 259
  propiedades físicas, 24(F), 135(T), 260(T), 877, 879, 880, 883, 884, 885
  reacción con agua, 262
Sol, reacciones de fusión en, 63
soldaduras, 139, 296, 344(C), 389, 494(C)
  por arco, 494(C)
  sin plomo, 296, 344(C), 389
soles de plata, 691(C)
sólido diamantino, 152
sólido iónicos
  conductividad eléctrica en, 815-17
  estructuras, 146-52
solubilidad, 174
  sales iónicas, 174-8
  sales moderadamente solubles, 174, 175(ER)
  y disoluciones saturadas, 174
solubilización de pigmentos con ácidos de Lewis, 311(C)
solvolisis, en tetraóxido de dinitrógeno, 226-7
soman (gas nervioso), 388(C)
STM (microscopia de barrido por efecto túnel), 800(C)
Stock, Alfred, 326
subhaluros, Nb y Ta, 657-8, 658(ER)
subhaluros de niobio, 657-8, 658(ER)
subhaluros de tántalo, 657-8
subhaluros de teluro, 453
sublimación, compuestos del grupo 14, 365(ER), 366
subóxidos
  de carbono, 368-9
    estructura de Lewis, 369(ER)
  de cesio, 265, 265(F)
  de rubidio, 265
  grupo 1, 265
  grupo 14, 368-9
subsulfuro de carbono, 378
sulfamato de hierro(II), 181(C)
sulfato, 460
sulfato de aluminio, 301, 322, 443(C)
sulfato de amonio, 278(C), 395(C), 396, 460
sulfato de bario, 286
  solubilidad en agua, 174(T)

sulfato de calcio, 278(C), 281(C), 286, 287(C), 460
sulfato de cobre(II), 460, 596, 635-6
sulfato de hierro(II), 622
sulfato de hierro(III), 620
sulfato de magnesio, 277, 281(C), 286, 460
sulfato de manganeso(II), 616
sulfato de plata(I), solubilidad en agua, 174(T)
sulfato de plomo(II), 341, 381
sulfato de plomo(IV), 381
sulfato de sodio, 281(C)
sulfato de talio, 296
sulfato de zinc, 640
sulfitos, usos, 457
sulfuro de bismuto(III), 428
sulfuro de cadmio(II), 648, 695
sulfuro de hidrógeno, 445
  disociación en disolución acuosa, 170
  estructura, 82(F)
  extracción de azufre a partir de, 433
  fuentes, 445
  producción de, 445
  propiedades físicas, 247(F), 445(T)
sulfuro de hierro(II), 174(T), 617, 623
sulfuro de molibdeno(IV), 660(C), 663
sulfuro de níquel(II), 631
sulfuro de plomo, 378
  solubilidad en agua, 174(T), 378-9(ER)
sulfuro de zinc, 597, 640
  ciclos termoquímicos para, 436(ER)
  polimorfos, 150
  usos, 640, 820(T)
  Véase también wurtzita; blenda de zinc
sulfuros, 446
  de antimonio, 389, 428
  de arsénico, 428
  de cromo, 606
  de estaño, 377(T), 378
  de fósforo, 426-7
  de germanio, 377(T), 378
  grupo 14, 377-9
  grupo 15, 426-8
  solubilidad en agua, 174(T), 445
  sulfuros de metales del bloque *d*, 446
superácidos, 224, 445, 460, 655
superconductores
  aplicaciones, 819
  bismutatos, 424
  boruro de magnesio, 819
  cupratos, 633(C), 635, 817-19
    como películas delgadas, 825-6
  de alta temperatura, 152, 288, 324, 352, 389, 633(C), 635, 817-19, 817(T)
    estructuras, 152, 352(F), 817-18
    precursores, 288
  de niobio-titanio, 593, 646, 819
  fulleruros, 352
superficies
  catalizador, 801, 804
  de contorno, orbitales atómicos, 13, 14(F)
  técnicas experimentales para estudiar, 800(C)
superóxido de cesio, 264
superóxido de potasio, 265
superóxido de rubidio, 264
superóxidos, grupo 1, 264-5
susceptibilidad irracional, 579
susceptibilidad magnética, 579, 580(C)
  determinación experimental de, 579-80, 628
  molar, 579
    determinación experimental de, 579-80
    unidades, 580(C)
  por gramo, 580(C)
  por unidad de volumen, 580(C)
  unidades, 580(C)
sustancias cinéticamente inertes, 238, 260, 319, 343, 385, 626, 663, 685, 764, 779
sustancias delicuescentes
  compuestos del grupo 15, 415, 419, 420, 421
  compuestos del grupo 2, 280
  compuestos metálicos del bloque *d*, 619, 622
sustancias explosivas, 380, 388, 398, 400, 404, 405, 415, 417, 437, 438, 439, 443, 462, 464, 483, 484, 487, 499, 500, 608
  complejos/compuestos de metales del bloque *d*, 612, 725
sustancias higroscópicas
  compuestos de metales del bloque *d*, 605, 612, 622
  compuestos de metales del bloque *p*, 364, 399, 464, 484
  haluros del grupo 2, 283
  significado del término, 283
sustitución de ligandos
  en carbonilos metálicos del bloque *d*, 719, 722
  en complejos metálicos del bloque *d*, 764-6
  en complejos octaédricos, 769-77
    efecto del ligando entrante, 773
    efecto del ligando saliente, 773
    estereoquímica, 774
  en complejos plano-cuadrados, 766-9
sustitución estereorretentiva, en complejos plano-cuadrados, 767
sustituyentes mesitilo, 343, 344

T

tabla periódica, 17, 20-1, 20(F)
  línea diagonal (metal/no metal), 173, 173(F), 338, 385
  nomenclatura IUPAC, 20-1, 20(F)
tablas de caracteres para grupos puntuales, 85, 89-90, 109(T), 869-72
talco, 151, 371-2
talidomida, 791
talio
  abundancia de isótopos, 876
  aspecto del metal, 300
  configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 297(T), 881
  estructura del metal, 134, 135(T)
  extracción de, 295
  fuentes, 293
  producción mundial de, 296
  propiedades físicas, 24(F), 135(T), 297(T), 877, 879, 881, 884, 885
  reactividad, 301
  usos, 296
tamaño iónico, 144-6
  estabilidad de complejos afectados por, 186
tantalatos, 655
tantalita, 646
tántalo
  abundancia de isótopos, 876
  configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 881
  estados de oxidación, 540(T), 654
  fuentes, extracción y usos, 646
  metal, 654
  propiedades físicas, 135(T), 650(T), 881, 884
tártaro emético, 389
tartrato de antimonio y potasio, 389
Taube, Henry, 777
taxol, extracción de, 231(C)
TBP (fosfato de tri-*n*-butilo), 181(C), 421
t-butillitio, espectroscopía de RMN, 505-6(ER), 505(T)
tecnecio, 666-71
  configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 881
  diagrama de potencial, 667(F)
  estados de oxidación, 540(T), 666-7
  fuentes, extracción y usos, 646-7
  isótopo metaestable(Tc-99m), 61(C), 669, 671(C)
  metal, 666-7
  propiedades físicas, 135(T), 650(T), 881, 884
  rango de número de masa, 876
técnica CVD asistida por aerosol, 825
técnica CVD mejorada por plasma, 822
técnica EXAFS (estructura fina de absorción de rayos X extendida), 800(C)
  aplicaciones, 793, 832
técnica LAPS (solubilización de pigmentos con ácidos de Lewis), 311(C)
técnica MOCVD (deposición química en fase vapor de organometálicos), 514, 821, 824
técnica MOVPE (epitaxia en fase vapor de organometálicos), 514
técnicas de flujo detenido, 778(C)
teflón, 361
telurita (mineral), 456
teluro
  abundancia, 433(F)
  abundancia de isótopos, 876
  configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 435(T), 881
  elemento, 441
  fuentes, 433
  propiedades físicas, 435(T), 877, 879, 881, 883, 884
  química en disolución acuosa, 464
  reacciones, 442
  términos de entalpía de enlace, 436(T)
  usos, 434
telururo de cadmio(II), 648, 695
  usos, 341(C), 648, 695, 820(T)
telururo de hidrógeno, 445
  disociación en disolución acuosa, 170
  propiedades físicas, 247(F), 445(T)
temperatura crítica de un superconductor, 352, 817
  dada para diferentes elementos y compuestos, 817(T)
temperatura de Curie, 584
  para complejos de Cr(II), 610
temperatura de Néel, 584-5
teorema de Jahn-Teller, 562

teorema de Koopmans, 116(C)
teoremas *Véase* modelos y teorías
teoría cuántica, 3-6
  mecánica ondulatoria, 4, 6-9
  teoría clásica, 4-5
  teoría de Bohr, 5-6
teoría de bandas, 141-2
  metales, 141-2
  para aislantes, 142(F), 317
  semiconductores, 142(F), 143
teoría de enlace de valencia (EV), 26
  comparada con la teoría de orbitales moleculares, 116-17
  en moléculas diatómicas, 27-9
  en moléculas poliatómicas, 105-7
  esquemas de hibridación de orbitales, 555-6
  hibridación de orbitales, 100-5
  nomenclatura, 557(C)
  para complejos de metales del bloque *d*, 556-7
  para hidruros de boro, 124, 327(N)
teoría de grupos, 79
teoría de la relatividad de Einstein, 298(C)
teoría de la repulsión entre los pares de electrones de la capa de valencia *Véase* teoría RPECV
teoría de Marcus-Hush, 780-1
  aplicaciones, 781, 781-2(ER), 844
teoría de orbitales moleculares (OM), 26
  aplicaciones, 29-33, 261(ER), 329(C)
  comparada con la teoría de enlace de valencia, 116-17
  enfoque de orbitales del grupo ligando, 107-12, 117-19
  moléculas diatómicas, 35(ER)
    heteronucleares, 41-3
    homonucleares, 29-33, 261(ER)
  moléculas poliatómicas, 107-19
  para complejos octaédricos de metales del bloque *d*, 564-70
  para hidruros de boro, 124-7, 328, 329(C)
  reglas para, 29
  uso objetivo de, 119-27
teoría del campo cristalino, 557-64
  limitaciones, 564
  usos, 564
  ventaja(s), 559
teoría del campo ligando, 570, 586
teoría RPECV (repulsión entre los pares de electrones de la capa de valencia), 43, 45-7, 46-7(ER)
  estructuras de mínima energía, 45(F), 46(T)
  estructuras predichas/razonadas
    amoniaco, 103(ER)
    compuestos de xenón, 46-7(ER), 93, 496, 499
    hidruros, 253, 519-20(ER)
    hidruros organosilicio, 519-20(ER)
    interhalógenos e iones, 47, 479, 480, 481(T)
    organometálicos del grupo 15, 530(ER)
    organometálicos del grupo 16, 531
    tetrafluoruro de azufre, 449
  limitaciones, 48
terapia de captura de neutrones con boro (BNCT), 331
terbio
  abundancia de isótopos, 876
  configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 881
  propiedades físicas, 742(T), 745(T), 881
termodinámica
  complejos metálicos del bloque *d*, 585-7
  defectos de cristal/red, 814-15
  disociación de haluros de hidrógeno, 169-70
  disolución de sales iónicas en disolución acuosa, 175-6
  en diagramas de Frost-Ebsworth, 205-6
  formación de complejos de coordinación, 182-3, 185
  hidratación de iones, 176-7
  hidrólisis de haluros de carbono, 361
  reacciones de célula electroquímica, 194
  Véase también energía de Gibbs; entalpía; entropía
tetraalquil dialuminio, 513
tetraalquil digalio, 515-16
tetraalquil diindio, 515-16
tetraalquil y tetraaril germanio, 520
tetraalquil y tetraaril plomo, 259, 344(C), 474(C), 518, 524
tetraalquil y tetraaril silicio, 518
tetraclorometano *Véase* tetracloruro de carbono
tetracloruro de carbono, 343, 361
  producción de, 361-2
  propiedades físicas, 361(T)
  usos, 362
tetracloruro de plomo, 365
tetracloruro de tecnecio, 669
tetracloruros de cobalto, color, 538
tetraetilplomo, 259, 344(C), 474(C), 518, 524
tetrafenilborato de sodio, 511
tetrafenilos diantimonio, 528
tetrafenilos diarsénico, 528
tetrafenilos dibismuto, 528
tetrafluoroetileno, 361
tetrafluorometano, 40, 361
tetrafluoruro de azufre, 449
  estructura, 449
  forma molecular, 47
  propiedades físicas, 448(T)
  reacciones, 449, 449(F)
tetrafluoruro de carbono, 361, 361(T)
tetrafluoruro de dinitrógeno, 405
tetrafluoruro de estaño, 365, 365(ER)
tetrafluoruro de iridio, 680
tetrafluoruro de manganeso, 613
tetrafluoruro de níquel, 630
tetrafluoruro de paladio, 684
tetrafluoruro de rodio, 680
tetrafluoruro de rutenio, 673
tetrafluoruro de xenón
  elementos de simetría en, 81(F), 90
  enlace en, 497
  forma molecular, 496, 496(T)
  producción de, 496
  propiedades físicas, 496(T)
  reacciones, 498
tetragermabuta-1,3-dienos, 521
tetrahaluros de carbono, 361-2
  propiedades físicas, 361(T)
tetrahaluros de cromo, 607
tetrahaluros de diboro, 308
tetrahaluros de molibdeno, 663
tetrahaluros de niobio, 656
tetrahaluros de osmio, 673
tetrahaluros de platino, 684
tetrahaluros de renio, 669
tetrahaluros de silicio, 343, 363, 363-4
  propiedades físicas, 361(T)
tetrahaluros de tántalo, 656
tetrahaluros de titanio, 230, 598-9
tetrahaluros de uranio, 757
tetrahaluros de vanadio, 604
tetrahaluros de wolframio, 663
tetrahaluros, metal, 478
tetrahidroborato(1-) de aluminio, 305, 305(F)
tetrahidroborato(1-) de litio, 303, 303(F)
tetrahidroborato(1-) de sodio, 253, 259, 303(F), 305
tetrahidruroaluminato(1-) de litio, 253, 259, 281(C), 306
tetrametilestaño, espectroscopía RMN, 345(ER)
tetrametilsilano, como referencia en espectros de RMN, 66(C), 68(T)
tetrametiltitanio, 724
tetranitruro de selenio, 464
tetranitruro de tetraazufre, 462-3
tetranitruro de tetraselenio, 464
tetraóxido de dinitrógeno líquido, 217, 225-7
  comportamiento ácido-base en, 226
  reacciones en, 226-7
tetraóxido de dinitrógeno, 414-15
  autoionización de, 217, 226
  como oxidante, 226(C), 415
  equilibrio con dióxido de nitrógeno, 414
  estructura, 414(F)
  líquido, como disolvente, 217, 225-7
  propiedades físicas, 218(F), 225(T), 412(T)
  reacciones, 405, 415
tetraóxido de xenón, 499
thortveitita, 371, 593
tiempo de relajación de espín (RMN), 68
tierra de fuller, 374(C)
tioneínas, 835
tiosulfatos, 461, 693(C)
tirosina, 831(T)
titanato de bario (óxido mixto), 152, 599
  deposición de, 825
  preparación de, 824
  usos, 600, 824(T)
titanatos, 599-600
  de calcio, *Véase* perovsquita
  películas delgadas, 825
  preparación de, 824
  usos, 824(T)
  Véase también titanato de bario; óxidos mixtos; perovsquita
Titanic, «rusticles» en, 619(C)
titanio, 598-601
  abundancia, 594(F)
  abundancia de isótopos, 876
  configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 597(T), 880
  estados de oxidación, 540(T), 598
  fuentes, extracción y usos, 593
  metal, 593, 598
  minerales, 151, 593
  propiedades físicas, 135(T), 597(T), 878, 880, 884, 885
titanio(III), ion hexaacuo, 601

77655

espectros de absorción, 559, 574
tixotropía, de arcillas, 374(C)
TMEDA (tetrametiletilendiamina)
alquil litio solubilizado por, 506, 545
compuestos organometálicos del bloque *f* estabilizados por, 751, 759, 759(F)
TNT (trinitrotolueno), 388
TOF (frecuencia de rotación catalítica), 789
TON (número de rotación catalítica), 789
torio
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 882
estado de oxidación, 743(T), 756
extracción a partir de la mena, 747, 748
isótopo de vida más larga, 741, 755(T)
metal, 755
propiedades físicas, 742(T), 882
rango de número de masa, 876
torio-230, 56(F), 57(T)
torio-232, 741, 755(T)
torio-234, 56, 56(F), 57(T)
toroceno, 761
toxicidad
actínidos, 756
cadmio, 648
cianuros, 380, 647(C), 839, 854
compuestos de cromo, 594, 607
compuestos de osmio y rutenio, 672
compuestos del grupo 13, 296, 296(C)
compuestos del grupo 16, 445, 448, 450, 456
mercurio, 648(C)
metales del bloque *f*, 756
metales y compuestos del bloque *d*, 648, 648(C), 672
metales y compuestos del grupo 14, 344(C), 362, 379, 380
metales y compuestos del grupo 15, 386, 386(C), 389, 397, 400
metales y compuestos del grupo 2, 277
monóxido de carbono, 366, 839
transferencia de electrones, 28, 777
en la enzima fotosistema II, 614
transferencia intramolecular, de grupo alquilo, 721
transferrinas, 832, 833
del suero, 833
lugar de unión de Fe^{3+} en, 833(F)
transformaciones ADP-ATP, 277, 423(C), 847
transformaciones nucleares, 55-6, 57-8
transición de espín, 584, 585(F)
transiciones *d-d*, 570, 571
transiciones de transferencia de carga, 571
transiciones electrónicas, 570
notación en la teoría del campo cristalino, 562(C)
reglas de selección, 571, 574
transiciones *f-f*, 745, 746
transiciones permitidas (en espectros de emisión), 5, 5(F)
transiciones permitidas por espín, 571, 575
transiciones prohibidas por espín, 571, 575, 616
transiciones prohibidas por Laporte, 571, 574(ER), 616
transmutación de elementos, 55-6
tratamiento del cáncer, 61(C), 275, 331, 689(C)
tremolita, 371, 373(F)
trenes MAGLEV (levitación magnética), 819
treonina, 831(T)
tríadas (de elementos del bloque *d*), 20(F), 535
trialquil galio, 514-15
trialquil indio, 514-15
trialquilaluminio, 512-13
trialquilboranos, 303(F), 511
trialquilos de talio, 514-15
triángulo de Pascal, 67(C)
triaril galio, 515
triaril indio, 515
triarilos de talio, 515
tribromuro de boro, 307
tribromuro de nitrógeno, 404
tricloruro de boro, 307
elementos de simetría en, 84(ER)
estructura, 7(C)
tricloruro de fosforilo, 88-9(ER), 407, 408
tricloruro de fósforo, 389, 406, 407
elementos de simetría, 84(ER)
tricloruro de iridio, reacciones, 681(F)
tricloruro de nitrógeno, 404, 404(T)
tricloruro de yodo, 481(T)
dímero, 479, 481
trifenilaluminio, 512
trifluoruro de antimonio(III), reacciones, 362
trifluoruro de boro, 307
ejes de simetría en, 80(F)
enlace en, 106, 117-19
estructura, 79, 80(F)
trifluoruro de bromo, 224-5, 479, 481
autoionización de, 225
como agente de fluoración, 224
como disolvente, 224-5
comportamiento ácido-base en, 225
comportamiento de fluoruros en, 225
forma molecular, 479, 481(T)
propiedades físicas, 218(F), 224-5, 480(T)
reacciones en, 225
reactividad, 222
trifluoruro de cloro, 47(F), 479
forma molecular, 46(F), 47(F), 479, 481(T)
propiedades físicas, 480(T)
reacciones, 481
trifluoruro de cobalto, 624
trifluoruro de cromo, termoquímica, 478-9(ER)
trifluoruro de fósforo, 406, 407
trifluoruro de manganeso, 614-15
trifluoruro de níquel, 630-1
trifluoruro de nitrógeno, 40, 404, 404(T)
trifluoruro de plata, 690
trifluoruro de tiazilo, 463
trifluoruro de yodo, 480(T), 481(T)
trigermilamina, 356
trihaluros de aluminio, 309-11
trihaluros de antimonio, 409
trihaluros de arsénico, 409
trihaluros de cromo, 608
trihaluros de escandio, 598
trihaluros de galio, 303, 311
trihaluros de hierro, 618-19
trihaluros de indio, 311
trihaluros de iridio, 680
trihaluros de itrio, 651
trihaluros de molibdeno, 663
trihaluros de niobio, 656-7
trihaluros de oro, 690
trihaluros de osmio, 675
trihaluros de renio, 669
trihaluros de rodio, 680
trihaluros de rutenio, 675
trihaluros de titanio, 601
trihaluros de vanadio, 605
trihaluros de wolframio, 663
trihaluros, metal, 478
trimetilaluminio, 512
trimetilamina, detección de, 600(C)
trióxido de azufre, 455
en oleum, 455, 459, 461
modos vibracionales, 93(F)
polimorfos en estado sólido, 455, 456(F)
producción de, 455, 459, 805
propiedades físicas, 454(T)
trióxido de dinitrógeno, 412(T), 413
estructuras de resonancia, 414(F)
trióxido de xenón, 499
tripletes, 572(C)
trisililamina, 356-7
trisililfosfina, 356
tris-quelatos de rutenio, 677
tritio(T), 238
fusión con deuterio, 62
producción de, 238
propiedades, 237(T)
tritiocarbonatos, 377
tritio
en la fisión nuclear, 62
producción de, 62
triyoduro de nitrógeno, 405
trona (mineral), 266
tulio
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 881
propiedades físicas, 742(T), 745(T), 881
tunicromo, 836(C)

U

ulexita, 315
ultramarino, 446(C)
ungerade (subíndice en notación de simetría), 30(C), 558(C)
unidad de masa atómica, 2
unidades
disoluciones acuosas, 165-6
energía, 6
momento magnético efectivo, 579
radiactividad, 57
susceptibilidad magnética, 580(C)
unidades SI
energía, 6
radiactividad, 57
uniones Josephson, 819
ununbio, 61, 62(T)
ununonio, 61
uranatos, 757
uranio
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 742(T), 882
diagrama de potencial, 758(F)
enriquecimiento de, 61, 471
estados de oxidación, 743(T), 757

extracción a partir de la mena, 748
isótopo de vida más larga, 741, 755(T)
metal, 756
productos de fisión, 58, 646, 677
propiedades físicas, 742(T), 882
rango de número de masa, 876
separación del plutonio, 181(C), 218
serie de desintegración radiactiva (U-238), 56, 275, 469
uranio-234, 56(F), 57(T)
uranio-235, fisión de, 58-9
uranio-238, 56(F), 57(T), 741, 755(T)
uranoceno, 761
urea, 395(C)

V

vacío, permitividad, 5, 176, 215
valinomicina, 271(F)
ion potasio, 271, 271(F)
valoración conductimétrica, 223
valores de electronegatividad de Allred-Rochow, 38, 38(F)
valores de electronegatividad de Mulliken, 37-8, 38(F)
valores de electronegatividad de Pauling, 37
dados para diferentes elementos, 38(T), 879
elementos del bloque *p*, 38(T), 435(T), 472(T), 879
elementos del bloque *s*, 38(T), 879
vanadatos, 602
vanadinita, 593
vanadio, 602-5
abundancia, 594(F)
abundancia de isótopos, 876
almacenamiento y transporte en sistemas biológicos, 836(C)
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 597(T), 880
diagrama de potencial para, 604(F)
en sistemas biológicos, 830, 831(T)
estados de oxidación, 540(T), 602
fuentes, extracción y usos, 593-4
metal, 602
películas delgadas, 824
propiedades físicas, 135(T), 597(T), 878, 880, 884, 885
vanadio(II), ion hexaacuo, 605
vanadio(III), ion hexaacuo, 577(ER), 605
vanadoceno, 731
vanadocitos, 836(C)
vehículos de emisión cero, 240(C)
vehículos de emisión reducida, 241(C)
venenos del catalizador, 789, 805
venenos temporales del catalizador, 805
ventanas, electrocrómicas, 659(C)
verde de Berlín, 620
verde de Guignet, 608
vida media, de isótopos radiactivos, 56, 57, 57(T), 60(C), 61, 64, 65
vidriados porcelana/alfarería, 296, 638
vidrio de aluminoborosilicato, 314(C)
fibras, 826
vidrio de borosilicato, 296, 314(C), 369
vidrio de cuarzo, 340
vidrio de sílice, 314(C), 369
vidrio Pyrex, 314(C), 369
vidrio sodocálcico, 369-70
vidrio soluble, 370
vidrios, 296, 314(C), 340, 341, 369-70, 434
fotocrómicos, 693(C)
pigmentos en, 627, 627(C), 638
vino, producción de, 459(C)
vino blanco, 459(C)
vino tinto, 459(C)
vitriolo azul, 635
vitriolo verde, 622
volumen de activación, 765-6
para reacciones de intercambio de agua, 771(T)
vulcanización del caucho, 440, 450, 597

W

Werner, Alfred, 541(N), 625(C)
wolframatos(VI), 660
wolframio, 658-66
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 650(T), 881
estados de oxidación, 540(T), 658-9
fuentes, extracción y usos, 646
metal, 658-9
núcleos activos en RMN, 649
propiedades físicas, 135(T), 650(T), 881, 884
usos, 820(T)
wolframita, 646
wollastonitas, 371

X

XANES (espectroscopía de absorción de rayos X cerca del límite), 800(C)
xenatos, 499
como agente clínico para RMI, 74(C)
espectroscopía RMN, 68(T), 495(ER)
xenón
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 495(T), 881
extracción de, 493
propiedades físicas, 24(F), 135(T), 158(F), 495(T), 878, 881
usos, 494, 494(C)
xenón-129
xerografía, 434(C)
Xerox Corporation, investigación, 311(C)
XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X), 800(C)
XRD (difracción de rayos X), 800(C)
Véase también difracción de rayos X

Y

YAG (granate de itrio y aluminio), 645
yeso de París, 278(C), 286, 287(C)
yesos gypsum, 287(C)
primer uso, 287(C)
YIG (granate de itrio y hierro), 619
yodato de potasio, 486
yodo
abundancia de isótopos, 875
configuración electrónica en el estado fundamental, 18(T), 472(T), 881
en sistemas biológicos, 471, 830
fuentes, 470
isótopos radiactivos, 60(C), 470(C)
propiedades físicas, 472(T), 878, 879, 881, 883, 884, 886
usos, 470(C), 471
Véase también diyodo
yoduro de cadmio, energía de red, 156
yoduro de hidrógeno
datos termodinámicos, 170(T)
propiedades físicas, 477(T)
yoduro de plata(I), 692
polimorfos, 692
reducción de Ag(I), 200
solubilidad
en agua, 174(T), 176(T), 200, 218
en amoniaco líquido, 218
usos, 648
yoduro de plomo(II), solubilidad en agua, 174(T), 175(ER)
yoduro de sodio, solubilidad en agua, 176(T)

Z

zeolitas, 372-3
estructura, 374(F), 446(C), 806-7
estructura de H-ZSM-5, 374(F)
hidrófobas, 372
nomenclatura, 373(N)
red tipo SOD, 446(C)
usos, 286, 372-3, 801(T), 802, 806-7
ZSM-5, 372-3, 806-7
Zewail, Ahmed H., 778(C)
zinc, 639-41
abundancia, 594(F)
abundancia de isótopos, 876
configuración electrónica en el estado fundamental, 17, 18(T), 597(T), 880
en sistemas biológicos, 830, 831(T)
estado de oxidación, 540(T), 639-40
estructura, 135
fuentes, extracción y usos, 596-7
metal, 639-40
minerales, 150, 151, 433, 596, 640
oxidación de, 195
propiedades físicas, 24(F), 135(T), 597(T), 695(T), 878, 880, 884, 885
usos, 596(F)

Tabla periódica

1 ← Número atómico, Z
H ← Símbolo del elemento
1.008 ← Masa atómica relativa, A_r

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.01	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.54	30 Zn 65.41	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.91	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
55 Cs 132.91	56 Ba 137.4	La-Lu	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po 210	85 At 210	86 Rn 222
87 Fr 223	88 Ra 226.03	Ac-Lr	104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [266]	107 Bh [264]	108 Hs [277]	109 Mt [268]	110 Ds [271]	111 Uuu [272]	112 Uub [285]						

Lantánidos	57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 146.92	62 Sm 150.35	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
Actínidos	89 Ac 227.03	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu 239.05	95 Am 241.06	9 Cm 244.07	69 Bk 249.08	79 Cf 252.08	899 Es 252.09	100 Fm 257.10	101 Md 258.10	102 No 259	103 Lr 262

Elementos

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica relativa/g mol^{-1}	Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica relativa/g mol^{-1}	Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica relativa/g mol^{-1}
Actinio	Ac	89	227.03	Hafnio	Hf	72	178.49	Promecio	Pm	61	146.92
Aluminio	Al	13	26.98	Helio	He	2	4.00	Protactinio	Pa	91	231.04
Americio	Am	95	241.06	Holmio	Ho	67	164.93	Radio	Ra	88	226.03
Antimonio	Sb	51	121.75	Hidrógeno	H	1	1.008	Radón	Rn	86	222
Argón	Ar	18	39.95	Indio	In	49	114.82	Renio	Re	75	186.21
Arsénico	As	33	74.92	Yodo	I	53	126.90	Rodio	Rh	45	102.91
Astato	At	85	210	Iridio	Ir	77	192.22	Rubidio	Rb	37	85.47
Bario	Ba	56	137.34	Hierro	Fe	26	55.85	Rutenio	Ru	44	101.07
Berquelio	Bk	97	249.08	Criptón	Kr	36	83.80	Samario	Sm	62	150.35
Berilio	Be	4	9.01	Lantano	La	57	138.91	Escandio	Sc	21	44.96
Bismuto	Bi	83	208.98	Laurencio	Lr	103	262	Selenio	Se	34	78.96
Boro	B	5	10.81	Plomo	Pb	82	207.19	Silicio	Si	14	28.09
Bromo	Br	35	79.91	Litio	Li	3	6.94	Plata	Ag	47	107.87
Cadmio	Cd	48	112.40	Lutecio	Lu	71	174.97	Sodio	Na	11	22.99
Cesio	Cs	55	132.91	Magnesio	Mg	12	24.31	Estroncio	Sr	38	87.62
Calcio	Ca	20	40.08	Manganeso	Mn	25	54.94	Azufre	S	16	32.06
Californio	Cf	98	252.08	Mendelevio	Md	101	258.10	Tántalo	Ta	73	180.95
Carbono	C	6	12.01	Mercurio	Hg	80	200.59	Tecnecio	Tc	43	98.91
Cerio	Ce	58	140.12	Molibdeno	Mo	42	95.94	Teluro	Te	52	127.60
Cloro	Cl	17	35.45	Neodimio	Nd	60	144.24	Terbio	Tb	65	158.92
Cromo	Cr	24	52.01	Neón	Ne	10	20.18	Talio	Tl	81	204.37
Cobalto	Co	27	58.93	Neptunio	Np	93	237.05	Torio	Th	90	232.04
Cobre	Cu	29	63.54	Níquel	Ni	28	58.69	Tulio	Tm	69	168.93
Curio	Cm	96	244.07	Niobio	Nb	41	92.91	Estaño	Sn	50	118.71
Disprosio	Dy	66	162.50	Nitrógeno	N	7	14.01	Titanio	Ti	22	47.90
Einstenio	Es	99	252.09	Nobelio	No	102	259	Wolframio	W	74	183.85
Erbio	Er	68	167.26	Osmio	Os	76	190.23	Uranio	U	92	238.03
Europio	Eu	63	151.96	Oxígeno	O	8	16.00	Vanadio	V	23	50.94
Fermio	Fm	100	257.10	Paladio	Pd	46	106.42	Xenón	Xe	54	131.30
Flúor	F	9	19.00	Fósforo	P	15	30.97	Iterbio	Yb	70	173.04
Francio	Fr	87	223	Platino	Pt	78	195.08	Itrio	Y	39	88.91
Gadolinio	Gd	64	157.25	Plutonio	Pu	94	239.05	Zinc	Zn	30	65.41
Galio	Ga	31	69.72	Polonio	Po	84	210	Circonio	Zr	40	91.22
Germanio	Ge	32	72.59	Potasio	K	19	39.10				
Oro	Au	79	196.97	Praseodimio	Pr	59	140.91				

Constantes físicas

Constante física	Símbolo	Valor y unidad SI
Constante de Avogadro	L	$6.022\,136\,7 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	k	$1.380\,658 \times 10^{-23}\ \text{J K}^{-1}$
Constante de Faraday	F	$9.648\,530\,9 \times 10^{4}\ \text{C mol}^{-1}$
Constante molar de los gases	R	$8.314\,510\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$
Constante de Planck	h	$6.626\,075\,5 \times 10^{-34}\ \text{J s}$
Constante de Rydberg	R	$1.097\,373\,153 \times 10^{7}\ \text{m}^{-1}$
Volumen molar de un gas ideal a 10^5 Pa (1 bar) y 273 K	V_m	$0.022\,711\,08\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1} = 22.711\,08\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$
Velocidad de la luz en el vacío	c	$2.997\,924\,58 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1}$
Masa en reposo del electrón	m_e	$9.109\,389\,7 \times 10^{-31}\ \text{kg}$
Carga de un electrón (carga elemental)	e	$1.602\,177\,33 \times 10^{-19}\ \text{C}$
Masa en reposo del protón	m_p	$1.672\,623\,1 \times 10^{-27}\ \text{kg}$
Masa en reposo del neutrón	m_n	$1.674\,928\,6 \times 10^{-27\ \text{kg}}$
Unidad de masa atómica	$m_u = 1$ u	$1.660\,540\,2 \times 10^{-27}\ \text{kg}$
Radio de Bohr	a_0	$5.291\,772\,49 \times 10^{-11}\ \text{m}$
Permitividad del vacío	ε_0	$8.854\,187\,816 \times 10^{-12}\ \text{F m}^{-1}$
Magnetón de Bohr	μ_B	$9.274\,015\,4 \times 10^{-24}\ \text{J T}^{-1}$
Relación circunferencia a diámetro de un círculo	π	3.141 592 653 59

Conversiones

Presión en el estado estándar	10^5 Pa = 10^2 kPa = 1 bar
Presión de 1 atmósfera (no SI)	1 atm = 101 325 Pa
Energía‡	1 eV = 96.485 3 kJ mol^{-1}

‡ Un electrón-voltio es una unidad no SI con un valor de $\approx 1.602\,18 \times 10^{-19}$ J; para compara unidades eV y kJ mol^{-1}, es necesario multiplicar por el número de Avogadro.